

IAP20 Rec'd PCT/EP 26 JAN 2006

## Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Profilbauteils

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Profilbauteils mit kathodischem Korrosionsschutz sowie ein gehärtetes metallisches Profilbauteil mit kathodischem Korrosionsschutz.

Niedrig legierte Stahlbleche, insbesondere für den Karosseriebau sind, nachdem sie durch geeignete Umformschritte entweder durch Warmwalzen oder Kaltwalzen erzeugt wurden, nicht korrosionsbeständig. Dies bedeutet, dass sich schon nach relativ kurzer Zeit und aufgrund der Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche Oxidation einstellt.

Es ist bekannt, Stahlbleche vor Korrosion mit entsprechenden Korrosionsschutzschichten zu schützen. Nach DIN-50900, Teil 1 ist Korrosion die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. Um Korrosionsschäden zu vermeiden, wird Stahl üblicherweise geschützt, damit er den Korrosionsbelastungen während der geforderten Nutzungsdauer stand hält. Die Vermeidung von Korrosionsschäden kann durch die Beeinflussung der Eigenschaften der Reaktionspartner und/oder durch Änderungen der Reaktionsbedingungen, Trennung des metallischen Werkstoffs vom korrosiven

Medium durch aufgebraute Schutzschichten sowie durch elektrochemische Maßnahmen erfolgen.

Nach DIN 50902 ist eine Korrosionsschutzschicht eine auf einem Metall oder im oberflächennahen Bereich eines Metalls hergestellte Schicht, die aus einer oder mehreren Lagen besteht. Mehrlagige Schichten werden auch als Korrosionsschutzsysteme bezeichnet.

Mögliche Korrosionsschutzschichten sind beispielsweise organische Beschichtungen, anorganische Beschichtungen und metallische Überzüge. Der Sinn metallischer Korrosionsschutzschichten besteht darin, der Stahloberfläche für einen möglichst langen Zeitraum die Eigenschaften des Aufagewerkstoffes zu übertragen. Die Wahl eines wirksamen metallischen Korrosionsschutzes setzt dementsprechend die Kenntnis der korrosionschemischen Zusammenhänge im System Stahl/Überzugsmetall/angreifendes Medium voraus.

Die Überzugsmetalle können gegenüber Stahl elektrochemisch edler oder elektrochemisch unedler sein. Im ersten Fall schützt das jeweilige Überzugsmetall den Stahl allein durch die Bildung von Schutzschichten. Man spricht von einem sogenannten Barrierschutz. Sobald die Oberfläche des Überzugmetalls Poren aufweist oder verletzt wurde, bildet sich in Gegenwart von Feuchtigkeit ein "Lokalelement", bei dem der unedle Partner also das zu schützende Metall, angegriffen wird. Zu den edleren Überzugsmetallen gehören Zinn, Nickel und Kupfer.

Unedlere Metalle bilden auf der einen Seite schützende Deckschichten; auf der anderen Seite werden sie, da sie gegenüber dem Stahl unedler sind, bei Undichtigkeiten der Schicht zusätzlich angegriffen. Im Falle einer Verletzung einer derartigen Überzugsschicht wird der Stahl dementsprechend nicht ange-

griffen, sondern durch die Bildung von Lokalelementen zunächst das unedlere Überzugsmetall korrodiert. Man spricht von einem sogenannten galvanischen oder kathodischen Korrosionsschutz. Zu den unedleren Metallen gehört beispielsweise Zink.

Metallische Schutzschichten werden nach verschiedenen Verfahren aufgebracht. Je nach Metall und Verfahren ist die Verbindung der Stahloberfläche chemischer, physikalischer oder mechanischer Art und reicht von der Legierungsbildung und Diffusion bis zur Adhäsion und bloßen mechanischen Verklammerung.

Die metallischen Überzüge sollen ähnliche technologische und mechanische Eigenschaften wie Stahl besitzen und sich auch gegenüber mechanischen Beanspruchungen oder plastischen Umformungen ähnlich wie Stahl verhalten. Die Überzüge sollen also entsprechend bei der Umformung nicht beschädigt werden und auch von Umformungsvorgängen beeinträchtigt werden.

Beim Aufbringen von Schmelztauchüberzügen wird das zu schützende Metall in flüssige Metallschmelzen eingetaucht. Durch das Schmelztauchen bilden sich an der Phasengrenze Stahl-Überzugsmetall entsprechende Legierungsschichten aus. Ein Beispiel hierfür ist das Feuerverzinken.

Beim Feuerverzinken wird das Stahlband durch ein Zinkbad geführt, wobei das Zinkbad eine Temperatur von rund 450°C besitzt. Feuerverzinkte Erzeugnisse weisen einen hohen Korrosionswiderstand, eine gute Schweißeignung und Umformbarkeit auf, ihre Haupteinsatzgebiete sind die Bau-, Automobil- und Hausgeräteindustrie.

Zudem ist die Herstellung eines Überzugs aus einer Zink-Eisenlegierung bekannt. Hierfür werden diese Erzeugnisse nach dem Feuerverzinken bei Temperaturen oberhalb des Zinkschmelz-

punktes, meistens zwischen 480°C und 550°C einer Diffusionsglühung unterzogen. Dabei wachsen die Zink-Eisenlegierungsschichten und zehren die darüberliegende Zinkschicht auf. Dieses Verfahren wird mit "Galvannealing" bezeichnet. Die so erzeugte Zink-Eisenlegierung besitzt ebenfalls einen hohen Korrosionswiderstand, gute Schweißeignung und Umformbarkeit. Haupteinsatzgebiete sind die Automobil- und Hausgeräteindustrie. Darüber hinaus können durch Schmelztauchen auch andere Überzüge aus Aluminium-Silizium, Zink-Aluminium und Aluminium-Zink hergestellt werden.

Ferner ist die Herstellung elektrolytisch abgeschiedener Metallüberzüge bekannt, d.h. die elektrolytische, also unter Stromdurchgang erfolgende Abscheidung metallischer Überzüge aus Elektrolyten.

Die elektrolytische Beschichtung ist auch bei solchen Metallen möglich, die sich durch Schmelz-Tauch-Verfahren nicht beschichten lassen. Übliche Schichtdicken bei elektrolytischen Beschichtung liegen meist zwischen 2,5 und 10 µm, sie sind damit im Allgemeinen geringer als bei Schmelz-Tauchüberzügen. Einige Metalle, z.B. Zink, erlauben auch Dickschichtüberzüge bei elektrolytischer Beschichtung. Elektrolytisch verzinkte Bleche werden vorwiegend in der Automobilindustrie eingesetzt, aufgrund der hohen Oberflächengüte werden diese Bleche vor allen Dingen im Außenhautbereich eingesetzt. Sie besitzen eine gute Umformbarkeit, Schweißeignung und Lagerfähigkeit sowie gut lackierbare und matte Oberflächen.

Insbesondere im Automobilbau besteht eine Bestrebung, die Rohkarosse immer leichter auszubilden. Dies hängt einerseits damit zusammen, dass leichtere Fahrzeuge weniger Kraftstoff verbrauchen, zum anderen werden Fahrzeuge mit immer mehr Zusatzfunktionen und Zusatzaggregaten ausgestattet, welche eine

Gewichtserhöhung mit sich bringen, welche durch eine leichtere Rohkarosse kompensiert werden soll.

Gleichzeitig steigen jedoch die Sicherheitsanforderungen für Kraftfahrzeuge, wobei für die Sicherheit der Personen in einem Kraftfahrzeug und deren Schutz bei Unfällen die Karosserie verantwortlich ist. Entsprechend besteht eine Forderung, bei leichteren Karosserierohgewichten eine erhöhte Sicherheit bei Verunfallung herbeizuführen. Dies gelingt nur dadurch, dass insbesondere im Bereich der Fahrgastzelle Werkstoffe mit einer erhöhten Festigkeit eingesetzt werden.

Um die geforderten Festigkeiten zu erzielen, ist es notwendig, Stahlsorten zu verwenden, die verbesserte Eigenschaften mechanischer Art haben bzw. die verwendeten Stahlsorten so zu behandeln, dass sie die geforderten mechanischen Eigenschaften haben.

Um Stahlbleche mit einer erhöhten Festigkeit auszubilden, ist es bekannt, Stahlbauteile in einem Schritt zu formen und gleichzeitig zu härten. Dieses Verfahren wird auch "Presshärten" genannt. Hierbei wird ein Stahlblech auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur, üblicherweise oberhalb 900°C, erhitzt und anschließend in einem kalten Werkzeug umgeformt. Das Werkzeug verformt hierbei das heiße Stahlblech, welches aufgrund des Oberflächenkontaktes zur kalten Form sehr schnell abkühlt, so dass die an sich bekannten Härteeffekte bei Stahl auftreten. Zudem ist es bekannt, das Stahlblech zunächst umzuformen und anschließend in einer Kalibrierpresse das umgeformte Stahlblechbauteil abzukühlen und zu härten. Im Gegensatz zum ersteren Verfahren ist hierbei von Vorteil, dass das Blech in kaltem Zustand umgeformt wird und hierdurch komplexere Formgebungen möglich sind. Bei beiden Verfahren wird das Blech jedoch durch die Erhitzung oberflächlich verzundert,

so dass nach dem Umformen und dem Härten die Blechoberfläche gereinigt werden muss, beispielsweise durch Sandstrahlen. Anschließend wird das Blech beschnitten und ggf. notwendige Löcher eingestanz. Hierbei ist von Nachteil, dass die Bleche bei der mechanischen Bearbeitung eine sehr hohe Härte aufweisen und die Bearbeitung somit aufwendig wird und insbesondere ein hoher Werkzeugverschleiß besteht.

Die US 6,564,604 B2 hat zum Ziel Stahlbleche zur Verfügung zu stellen, welche anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen werden, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Teilen durch das Press-Härten dieser beschichteten Stahlbleche zur Verfügung zu stellen. Hierbei soll trotz der Temperaturerhöhung sichergestellt sein, dass das Stahlblech nicht entkohlt und die Oberfläche des Stahlbleches nicht vor, während und nach dem Heißpressen oder der Wärmebehandlung oxidiert. Hierfür soll eine legierte intermetallische Mischung auf die Oberfläche vor oder nach dem Stanzen aufgebracht werden, welche einen Schutz gegen Korrosion und Entkohlung leisten soll und zudem eine Schmierfunktion bieten kann. In einer Ausführungsform schlägt diese Druckschrift vor, eine übliche, offenbar elektrolytisch aufgetragene Zinkschicht zu verwenden, wobei sich diese Zinkschicht mit dem Stahlsubstrat bei einem nachfolgenden Austenitisieren des Blechsubstrats in eine homogene Zn-Fe-Legierungsschicht umwandeln soll. Dieser homogene Schichtaufbau wird anhand von mikroskopischen Aufnahmen belegt. Im Gegensatz zu früheren Annahmen soll diese Beschichtung eine mechanische Widerstandskraft besitzen, die sie davor schützt, zu schmelzen. In der Praxis zeigt sich eine solche Wirkung jedoch nicht. Zusätzlich soll die Verwendung von Zink oder Zinklegierungen einen kathodischen Schutz der Kanten bieten, wenn Schnitte vorhanden sind. Bei dieser Ausführungsform ist jedoch von Nachteil, dass mit einer solchen Beschichtung - entgegen den Angaben in dieser Druckschrift - jedoch an den Kanten kaum



ein kathodischer Korrosionsschutz und im Bereich der Blechfläche, bei Verletzungen der Schicht, nur ein schlechter Korrosionsschutz erzielt wird.

Im zweiten Beispiel der US 6,564,604 B2 wird eine Beschichtung angegeben, die zu 50% bis 55% aus Aluminium und 45% bis 50% aus Zink mit ggf. kleinen Mengen von Silizium besteht. Eine solche Beschichtung ist an sich nicht neu und unter dem Markennamen Galvalume® bekannt. Es wird angegeben, dass die Beschichtungsmetalle Zink und Aluminium mit Eisen eine homogene Zink-Aluminium-Eisen-Legierungsbeschichtung bilden soll. Bei dieser Beschichtung ist von Nachteil, dass hiermit ein ausreichender kathodischer Korrosionsschutz nicht mehr erreicht wird, bei der Anwendung im Presshärteverfahren jedoch der überwiegende Barrierschutz, der hiermit erreicht wird, nicht ausreicht, da teilbereichsweise Verletzungen der Oberfläche unvermeidlich sind. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das in dieser Druckschrift beschriebene Verfahren nicht in der Lage ist, das Problem zu lösen, dass im Allgemeinen kathodische Korrosionsbeschichtungen auf Basis von Zink nicht geeignet sind, Stahlbleche zu schützen, die nach der Beschichtung einer Wärmebehandlung ausgesetzt werden sollen und zudem möglicherweise einen weiteren Formgebung- bzw. Umformschritt unterworfen werden.

Aus der EP 1 013 785 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Blechbauteils bekannt, wobei das Blech auf der Oberfläche eine Aluminiumschicht oder eine Aluminiumlegierungsschicht besitzen soll. Ein mit derartigen Beschichtungen versehenes Blech soll einem Presshärteprozess unterzogen werden, wobei als mögliche Beschichtungslegierungen angegeben werden, eine Legierung mit 9-10% Silizium, 2-3,5% Eisen, Rest Aluminium mit Verunreinigungen und eine zweite Legierung mit 2-4% Eisen und der Rest Aluminium mit Verunreinigungen. Derartige Beschich-

tungen sind an sich bekannt und entsprechen der Beschichtung eines feueraluminierten Stahlblechs. Bei einer derartigen Beschichtung ist von Nachteil, dass hierdurch lediglich ein sogenannter Barrierschutz erreicht wird. In dem Moment, in dem eine solche Barrierschutzschicht verletzt ist oder bei Rissen in der Fe-Al-Schicht, wird das Grundmaterial, in diesem Fall der Stahl, angegriffen und korrodiert. Eine kathodische Schutzwirkung ist nicht vorhanden.

Ferner ist von Nachteil, dass auch eine solche feueraluminierte Beschichtung beim Aufheizen des Stahlblechs auf die Austenitisierungstemperatur und den anschließenden Presshärteschritts so weit chemisch und mechanisch beansprucht wird, dass das fertiggestellte Bauteil eine nicht ausreichende Korrosionsschutzschicht besitzt. Im Ergebnis kann somit festgehalten werden, dass eine derartige feueraluminierte Schicht für das Presshärten komplexer Geometrien, d.h. für das Erhitzen eines Stahlblechs auf eine Temperatur, die über der Austenitisierungstemperatur liegt, nicht gut geeignet ist.

Aus der DE 102 46 614 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Strukturbauteils für den Fahrzeugbau bekannt. Dieses Verfahren soll die Probleme der zuvor genannten europäischen Patentanmeldung 1 013 785 A1 lösen. Insbesondere wird angegeben, dass sich beim Tauchverfahren gemäß der europäischen Patentanmeldung 1 013 785 A eine intermetallische Phase bereits beim Beschichten des Stahls bilden würde, wobei diese Legierungsschicht zwischen dem Stahl und der eigentlichen Beschichtung hart und spröde sei und beim Kaltformen reißen würde. Hierdurch würden sich Mikrorisse bis zu einem Grad bilden, dass sich die Beschichtung selbst vom Grundwerkstoff ablöst und somit ihre Schutzfunktion verliert. Die DE 102 46 614 A1 schlägt daher vor, eine Beschichtung als Metall oder einer Metallegierung mittels eines galvanischen Beschichtungsverfah-



rens in organischer, nicht wässriger Lösung aufzubringen, wobei ein besonders gut geeignetes und daher bevorzugtes Beschichtungsmaterial Aluminium oder eine Aluminiumlegierung sei. Alternativ würden sich auch Zink oder Zinklegierungen eignen. Ein derartiges beschichtetes Blech kann anschließend kalt vorgeformt und warm fertiggeformt werden. Bei diesem Verfahren ist jedoch von Nachteil, dass eine Aluminiumbeschichtung, auch wenn sie elektrolytisch aufgebracht wurde, bei einer Verletzung der Oberfläche des fertigen Bauteils keinen Korrosionsschutz mehr bietet, da die Schutzbarriere durchbrochen wurde. Bei einer elektrolytisch abgeschiedenen Zinkbeschichtung ist von Nachteil, dass beim Aufheizen für das Warmumformen das Zink zum großen Teil oxidiert und für einen kathodischen Schutz nicht mehr zur Verfügung steht. Unter Schutzgasatmosphäre dampft das Zink ab.

Aus der DE 101 20 063 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von metallischen Profilbauteilen für Kraftfahrzeuge bekannt. Bei diesem bekannten Verfahren zur Herstellung von metallischen Profilbauteilen für Kraftfahrzeuge wird in Bandform bereitgestelltes Ausgangsmaterial einer Walzprofiliereinheit zugeführt und zu einem Walzprofil umgeformt. Nach dem Austritt aus der Walzprofiliereinheit sollen zumindest partielle Bereiche des Walzprofils induktiv auf eine zum Härten erforderliche Temperatur erwärmt und anschließend in einer Abkühleinheit abgeschreckt werden. Im Anschluss hieran werden die Walzprofile zu den Profilbauteilen abgelängt. Ein besonderer Vorteil des Walzprofilierens soll in den niedrigen Fertigungskosten aufgrund der hohen Verarbeitungsgeschwindigkeit und der gegenüber einem Pressenwerkzeug geringen Werkzeugkosten zu sehen sein. Verwendet wird für das Profilbauteil ein bestimmter vergütbarer Stahl. Nach einer Alternative dieses Verfahrens können partielle Bereiche des Ausgangsmaterials auch vor dem Eintritt in Walzprofiliereinheit induktiv auf die zum Härten erforder-

liche Temperatur erwärmt und vor dem Ablängen des Walzprofils in einer Abkühleinheit abgeschreckt werden. Bei der zweiten Alternative ist von Nachteil, dass das Ablängen bereits im gehärteten Zustand erfolgen muss, was aufgrund der hohen Härte des Materials problematisch ist. Ferner ist von Nachteil, dass die im bereits beschriebenen Stand der Technik die abgelängten Profilbauteile gereinigt beziehungsweise entzündert werden müssen und nach der Entzündung eine Korrosionsschichtbeschichtung aufgebracht werden muss, wobei derartige Korrosionsschichtbeschichtungen üblicherweise keinen sehr guten kathodischen Korrosionsschutz ergeben.

Aufgabe ist es, ein Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Profilbauteils mit einem kathodischen Korrosionsschutz zu schaffen, wobei der kathodische Korrosionsschutz so ausgebildet ist, dass bereits das Ausgangsmaterial über eine Schutzschicht verfügt die sich während der Weiterbearbeitung nicht in negativer Weise umwandelt.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in Unteransprüchen gekennzeichnet.

Eine weitere Aufgabe ist es, eine kathodische Korrosionsschutzschicht für härtbare Profilbauteile zu schaffen.

Die Aufgabe wird mit einer Korrosionsschutzschicht mit den Merkmalen des Anspruchs 29 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den hiervon abhängigen Unteransprüchen gekennzeichnet.

Eine weitere Aufgabe ist es ein gehärtetes Profilbauteil mit kathodischem Korrosionsschutz zu schaffen.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 45 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den hiervon abhängigen Unteransprüchen gekennzeichnet.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, auf ein härtbares Stahlblech eine Beschichtung aus einer Mischung bestehend im Wesentlichen aus Zink und einem sauerstoffaffinen Element, wie Magnesium, Silizium, Titanium, Calcium und Aluminium mit einem Gehalt von 0,1 bis 15 Gew.-% an dem sauerstoffaffinen Element aufzubringen und das beschichtete Stahlblech zumindest teilweise unter Zutritt von Sauerstoff auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur der Blechlegierung zu erwärmen und davor umzuformen, wobei das Blech nach einer ausreichenden Erwärmung abgekühlt wird und die Abkühlrate so bemessen wird, dass eine Härtung der Blechlegierung erfolgt. Im Ergebnis wird ein gehärtetes Bauteil aus einem Stahlblech erzielt, welches einen guten kathodischen Korrosionsschutz besitzt.

Der erfindungsgemäße Korrosionsschutz für Stahlbleche, die zunächst umgeformt und insbesondere Walzprofiliert und anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen und umgeformt und dabei gehärtet werden, ist ein kathodischer Korrosionsschutz, der im Wesentlichen auf Zink basiert. Erfindungsgemäß sind dem die Beschichtung ausbildenden Zink 0,1% bis 15% eines oder mehrerer sauerstoffaffiner Elemente wie Magnesium, Silizium, Titanium, Calcium, Aluminium, Bor und Mangan oder jeder Mischung bzw. Legierung hieraus zugefügt. Es konnte herausgefunden werden, dass derart geringe Mengen eines sauerstoffaffinen Elements wie Magnesium, Silizium, Titanium, Calcium, Aluminium, Bor und Mangan bei dieser speziellen Anwendung einen überraschenden Effekt herbeiführen.

Als sauerstoffaffine Elemente kommen erfindungsgemäß zumindest Mg, Al, Ti, Si, Ca, B, Mn in Frage. Wenn nachfolgend Aluminium genannt wird, steht dies stellvertretend auch für die genannten anderen Elemente.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen Beschichtung auf einem Stahlblech kann dabei beispielsweise durch sogenanntes Feuerverzinken, d.h. eine Schmelztauch-Beschichtung erfolgen, wobei eine flüssige Mischung aus Zink und dem oder den sauerstoffaffinen Elementen aufgebracht wird. Ferner ist es möglich die Beschichtung elektrolytisch aufzubringen, d.h. die Mischung aus Zink und dem oder den sauerstoffaffinen Elementen gemeinsam auf der Blechoberfläche abzuscheiden oder zunächst eine Zinkschicht abzuscheiden und dann auf die Zinkoberfläche in einem zweiten Schritt eines oder mehrere sauerstoffaffine Elemente nacheinander oder jede beliebige Mischung oder Legierung hieraus abzuscheiden oder durch Aufdampfen oder andere geeignete Verfahren abzuscheiden.

Es hat sich überraschend herausgestellt, dass sich trotz der geringen Menge eines sauerstoffaffinen Elements, wie insbesondere Aluminium, sich beim Aufheizen offensichtlich eine im Wesentlichen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. einem Oxid des sauerstoffaffinen Elements ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ) bestehende, sehr wirksame und nachheilende, oberflächliche Schutzschicht bildet. Diese sehr dünne Oxid-Schicht schützt die darunter liegende Zn-haltige Korrosionsschutzschicht selbst bei sehr hohen Temperaturen vor Oxidation. D.h., dass sich während der speziellen Weiterverarbeitung des verzinkten Bleches im Presshärteverfahren, eine angenähert zweischichtige Korrosionsschutzschicht ausbildet, die aus einer kathodisch hochwirksamen Schicht, mit hohem Anteil Zink besteht und von einer sehr dünnen Oxidationsschutzschicht aus einem oder mehreren Oxiden ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ) gegenüber Oxidation und Abdampfen

geschützt ist. Es ergibt sich somit eine kathodische Korrosionsschutzschicht mit einer überragenden chemischen Beständigkeit. Dies bedeutet, dass die Wärmebehandlung in einer oxidierenden Atmosphäre zu erfolgen hat. Unter Schutzgas (sauerstofffreie Atmosphäre) kann eine Oxidation zwar vermieden werden, das Zink würde jedoch aufgrund des hohen Dampfdrucks abdampfen.

Es hat sich zudem herausgestellt, dass die erfindungsgemäße Korrosionsschutzschicht für das Presshärteverfahren auch eine so große mechanische Stabilität aufweist, dass ein auf das Austenitisieren der Bleche folgender Umformschritt diese Schicht nicht zerstört. Selbst wenn Mikrorisse auftreten, ist die kathodische Schutzwirkung jedoch zumindest deutlich stärker als die Schutzwirkung der bekannten Korrosionsschutzschichten für das Presshärteverfahren.

Um ein Blech mit dem erfindungsgemäßen Korrosionsschutz zu versehen, kann in einem ersten Schritt eine Zinklegierung mit einem Gehalt an Aluminium in Gewichtsprozent von größer als 0,1 jedoch geringer als 15%, insbesondere geringer als 10%, weiter bevorzugt geringer als 5% auf ein Stahlblech, insbesondere ein legiertes Stahlblech aufgebracht werden, worauf in einem zweiten Schritt das Blech inline als Strang umgeformt und bei Zutritt von Luftsauerstoff auf eine Temperatur oberhalb der Austenitisierungstemperatur der Blechlegierung erwärmt und danach mit erhöhter Geschwindigkeit abgekühlt wird.

Es wird angenommen, dass im ersten Schritt des Verfahrens, und zwar bei der Beschichtung des Bleches an der Blechoberfläche bzw. im proximalen Bereich der Schicht, eine dünne Sperrphase aus insbesondere  $\text{Fe}_2\text{Al}_{5-x}\text{Zn}_x$  gebildet wird, die die Fe-Zn-Diffusion bei einem Flüssigmetallbeschichtungsverfahren, welches insbesondere bei einer Temperatur bis  $690^\circ\text{C}$  erfolgt, be-

hindert. Somit wird im ersten Verfahrensschritt das Blech mit einer Zink-Metallbeschichtung mit einer Zugabe von Aluminium erstellt, welche nur zur Blechoberfläche hin, als im proximalen Bereich der Auflage eine äußerst dünne Sperrphase, welche gegen ein rasches Wachsen einer Eisen-Zink-Verbindungsphase wirksam ist, aufweist. Zudem ist denkbar, dass allein die Anwesenheit von Aluminium die Eisen-Zink-Diffusionsneigung im Bereich der Grenzschicht senkt.

Erfolgt nun im zweiten Schritt ein Anwärmen des mit einer Zink-Aluminium-Metallschicht versehenen Bleches auf die Austenitisierungstemperatur des Blechwerkstoffes unter Luftsauerstoffzutritt, so wird vorerst die Metallschicht am Blech verflüssigt. An der distalen Oberfläche reagiert das sauerstoffaffinere Aluminium aus dem Zink mit Luftsauerstoff unter Bildung von festem Oxid bzw. Tonerde, wodurch in dieser Richtung ein Abfall der Aluminiummetallkonzentration entsteht, welche eine stetige Diffusion von Aluminium zur Abreicherung hin, also zum distalen Bereich hin bewirkt. Diese Tonerdeanreicherung, an dem der Luft ausgesetzte Schichtbereich wirkt nun als Oxidationsschutz für das Schichtmetall und als Abdampfungssperre für das Zink.

Zudem wird beim Anwärmen das Aluminium aus der proximalen Sperrphase durch stetige Diffusion zum distalen Bereich hin abgezogen und steht dort zur Bildung der oberflächlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zur Verfügung. Somit wird die Ausbildung einer Blechbeschichtung erreicht, welche eine kathodisch hochwirksame Schicht mit hohem Zinkanteil hinterlässt.

Gut geeignet ist beispielweise eine Zinklegierung mit einem Gehalt an Aluminium in Gewichtsprozent von größer als 0,2 jedoch kleiner als 4, vorzugsweise von Größe 0,26 jedoch kleiner 2,5 Gew.-%.



Wenn in günstiger Weise im ersten Schritt die Aufbringung der Zinklegierungsschicht auf die Blechoberfläche im Durchlauf durch ein Flüssigmetallbad bei einer Temperatur von höher als 425°C, jedoch niedriger als 690°C, insbesondere bei 440°C bis 495°C erfolgt, mit anschließender Abkühlung des beschichteten Blechs, kann nicht nur die proximale Sperrphase wirkungsvoll gebildet werden, bzw. eine sehr gute Diffusionsbehinderung im Bereich der Sperrschicht beobachtet werden, sondern es erfolgt damit auch eine Verbesserung der Warmverformungseigenschaften des Blechmaterials.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ist bei einem Verfahren gegeben, bei welchem ein warm- oder kaltgewalztes Stahlband mit einer Dicke von beispielsweise größer als 0,15 mm und mit einem Konzentrationsbereich mindestens einer der Legierungselemente in den Grenzen in Gew.-%

Kohlenstoff	bis 0,4,	vorzugsweise 0,15 bis 0,3
Silizium	bis 1,9,	vorzugsweise 0,11 bis 1,5
Mangan	bis 3,0,	vorzugsweise 0,8 bis 2,5
Chrom	bis 1,5,	vorzugsweise 0,1 bis 0,9
Molybdän	bis 0,9,	vorzugsweise 0,1 bis 0,5
Nickel	bis 0,9,	
Titan	bis 0,2	vorzugsweise 0,02 bis 0,1
Vanadin	bis 0,2	
Wolfram	bis 0,2,	
Aluminium	bis 0,2,	vorzugsweise 0,02 bis 0,07
Bor	bis 0,01,	vorzugsweise 0,0005 bis 0,005
Schwefel	Max. 0,01,	vorzugsweise Max. 0,008
Phosphor	Max. 0,025,	vorzugsweise Max. 0,01
Rest Eisen und Verunreinigungen		

eingesetzt wird.

Es konnte festgestellt werden, dass die Oberflächenstruktur des erfindungsgemäßen kathodischen Korrosionsschutzes besonders günstig für eine hohe Haftfähigkeit von Farben und Lacken ist.

Die Haftung der Beschichtung am Stahlblechgegenstand kann weiter verbessert werden, wenn die Oberflächenschicht eine zinkreiche, intermetallische Eisen-Zink-Aluminium-Phase und eine eisenreiche Eisen-Zink-Aluminium-Phase besitzt, wobei die eisenreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ( $\text{Zn/Fe} \leq 0,95$ ), vorzugsweise von 0,20 bis 0,80 ( $\text{Zn/Fe} = 0,20$  bis 0,80) und die zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ( $\text{Zn/Fe} \geq 2,0$ ) vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ( $\text{Zn/Fe} = 2,3$  bis 19,0) aufweist.

Das in Bandform bereitgestellte Ausgangsmaterial mit der erfindungsgemäßen Beschichtung wird einer Walzprofiliereinheit zugeführt und zu einem Walzprofil umgeformt, wobei das Walzprofil während des Walzprofilierens verformt und anschließend in einer Ablängeinheit zu den Profilbauteilen abgelängt wird. Erfindungsgemäß werden zumindest partielle Bereiche des Walzprofils nach dem Austritt aus der Walzprofiliereinheit oder vor dem Eintritt in die Walzprofiliereinheit auf eine zum Härten erforderliche Temperatur erhitzt und vor dem Ablängen in einer Abkühleinheit abgeschreckt. Die erforderliche Erwärmung erfolgt zum Beispiel induktiv.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird in Bandform bereitgestelltes Ausgangsmaterial einer Walzprofiliereinheit zugeführt und in der Walzprofiliereinheit zu einem Walzprofil umgeformt, wobei das Walzprofil während des Walzprofilierens verformt wird und anschließend das Walzprofil in einer Ablängeinheit zu den Profilbauteilen abgelängt wird. Anschlie-

ßend werden die bereits fertig abgelängten Profile in einem Profilspeicher mit Vereinzelung gelagert und anschließend dem Härteschritt durch Aufheizen und Abkühlen unterzogen.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform sieht vor, die vereinzelt Profile vor dem Härten unter Sauerstoffzutritt einer Zwischenwärmstufe zu unterziehen, wobei in der Zwischenwärmstufe eine vorteilhafte Veränderung der Korrosionsschutzschicht erfolgt und erst dann auf eine zum Härten erforderliche Temperatur aufzuheizen. Letzteres kann sowohl mit Bandmaterial als auch mit abgelängten Profilen geschehen.

Grundsätzlich können offene und geschlossene Profile durch induktive Hochfrequenzschweißung, Laserschweißung, Punktschweißung, Rollennahtschweißung, Buckelschweißung und Walztechnologie erzeugt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer Zeichnung beispielhaft erläutert, es zeigen hierbei:

Figur 1: schematisch eine Vorrichtung mit Induktionsspule und Abkühlring zum Herstellen von gehärteten Profilbauteilen;

Figur 2: schematisch eine Vorrichtung zum Herstellen der erfindungsgemäßen Bauteile,

Figur 3: eine weitere Ausführungsform einer Vorrichtung zum Herstellen der Profilbauteile;

Figur 4: schematisch den Temperaturzeitverlauf beim Herstellen des erfindungsgemäßen Profilbauteils;

Figur 5: den Temperaturzeitverlauf bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens zum Herstellen des erfindungsgemäßen Profilbauteils;

Figur 6: die lichtmikroskopische Aufnahme des Querschnitts eines erfindungsgemäß hergestellten Profilbauteils mit erfindungsgemäßer Phasenzusammensetzung;

Figur 7: REM-Aufnahme des Querschliffs einer geglühten Probe eines erfindungsgemäßen kathodischen korrosionsschutzgeschützten Blechs;

Figur 8: den Potentialverlauf für das Blech nach Figur 7;

Figur 9: die REM-Aufnahme des Querschliffs einer geglühten Probe eines erfindungsgemäßen mit einem kathodischen Korrosionsschutz versehenen Blechs;

Figur 10: den Potentialverlauf des Blechs nach Figur 9;

Figur 11: REM-Aufnahme des Querschliffs eines nicht erfindungsgemäß beschichteten und behandelten Blechs;

Figur 12: den Potentialverlauf des nicht erfindungsgemäßen Blechs nach Figur 11;

Figur 13: REM-Aufnahme des Querschliffs der Oberfläche eines erfindungsgemäß beschichteten und wärmebehandelten Blechs;

Figur 14: den Potentialverlauf des Blechs nach Figur 13;

Ein erfindungsgemäßes Profilbauteil mit kathodischem Korrosionsschutz wurde wie noch nachfolgend erläutert hergestellt anschließend einer Wärmebehandlung zum Härten des Profilbauteils und einer schnellen Abkühlung unterzogen. Anschließend wurde die Probe auf optische und elektrochemische Eigenschaften analysiert. Beurteilungskriterien waren hierbei das Aussehen der geglühten Probe sowie die Schutzenergie. Die Schutzenergie ist das Maß für den elektrochemischen Schutz der Schicht, welcher durch galvanostatische Ablösung bestimmt wird.

Die elektrochemische Methode der galvanostatischen Auflösung der metallischen Oberflächenbeschichtungen eines Materials erlaubt den Mechanismus des Korrosionsschutzes der Schicht zu klassifizieren. Es wird das Potential-Zeitverhalten einer vor Korrosion schützenden Schicht bei einem vorgegebenen konstanten Stromfluss ermittelt. Für die Messungen wurde eine Stromdichte von  $12,7 \text{ mA/cm}^2$  vorgegeben. Die Messanordnung ist ein Drei-Elektrodensystem. Als Gegenelektrode wurde ein Platinnetz verwendet, wobei die Referenzelektrode aus Ag/AgCl(3M) besteht. Der Elektrolyt besteht aus 100 g/l  $\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 200 g/l NaCl gelöst in deionisiertem Wasser.

Ist das Potential, das zum Auflösen der Schicht benötigt wird, größer oder gleich dem Stahlpotential, welches leicht durch Abbeizen oder Abschleifen der Oberflächenbeschichtung ermittelt werden kann, spricht man von einem reinen Barriereschutz ohne einem aktiven kathodischen Korrosionsschutz. Der Barriereschutz zeichnet sich dadurch aus, dass er das Grundmaterial vom korrosiven Medium trennt.

#### Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Ein Stahlblech wird mit einer Schmelze feuerverzinkt, die aus 95% Zink und 5% Aluminium besteht. Nach dem Glühen zeigt das

Blech eine silbrig-graue Oberfläche ohne Fehlstellen. Im Querschliff (Figur 7) zeigt sich, dass die Beschichtung aus einer hellen Phase und einer dunklen Phase besteht, wobei die Phasen Zn-Fe-Al-haltige Phasen sind. Die hellen Phasen sind zinkreicher, die dunklen Phasen eisenreicher. Ein Teil des Aluminiums hat bei der Glühung mit Luftsauerstoff reagiert und eine schützende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Haut gebildet.

Bei der galvanostatischen Auflösung zeigt das Blech zu Beginn der Messung ein für die Auflösung erforderliches Potential von ca.  $-0,7$  V. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Potential des Stahls. Nach einer Messzeit von ca. 1.000 Sekunden stellt sich ein Potential von ca.  $-0,6$  V ein. Auch dieses Potential liegt noch deutlich unter dem Stahlpotential. Nach einer Messzeit von ca. 3.500 Sekunden ist dieser Teil der Schicht aufgebraucht und das notwendige Potential zur Auflösung der Schicht nähert sich dem Stahlpotential. Diese Beschichtung bietet somit nach dem Glühen zusätzlich zum Barriereschutz einen kathodischen Korrosionsschutz. Das Potential liegt bis zu einer Messzeit von 3.500 Sekunden bei einem Wert von  $\leq -0,6$  V, so dass ein nennenswerter kathodischer Schutz über lange Zeit hinweg aufrecht erhalten wird, auch wenn das Blech der Austenitisierungstemperatur zugeführt wurde. Das Potentialzeitdiagramm ist in Figur 8 dargestellt.

#### Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Das Blech wird durch eine Schmelze bzw. durch ein Zinkbad geführt, mit einem Zinkanteil von 99,8% und einem Aluminiumgehalt von 0,2%. Im Zinküberzug vorhandenes Aluminium reagiert bei der Glühung mit Luftsauerstoff und bildet eine schützende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Haut. Durch ständige Diffusion des sauerstoffaffinen Aluminiums an die Oberfläche wird diese Schutzhaut aufrecht erhalten und ausgebaut. Nach dem induktiven Erhitzen des Blechs



zeigt sich eine silbrig-graue Oberfläche ohne Fehlstellen. Aus dem ursprünglich etwa 15 µm dicken Zinküberzug entwickelt sich bei der Glühung aufgrund Diffusion eine etwa 20 bis 25 µm dicke Schicht, wobei diese Schicht (Figur 9) aus einer grau erscheinenden Phase mit einer Zusammensetzung Zn/Fe von etwa 30/70 besteht und aus einem hellen Bereich mit der Zusammensetzung Zn/Fe von etwa 80/20. An der Oberfläche der Beschichtung ist ein erhöhter Aluminiumanteil nachweisbar. Aufgrund des Nachweises von Oxiden an der Oberfläche kann auf ein Vorhandensein einer dünnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schutzschicht geschlossen werden.

Zu Beginn der galvanostatischen Auflösung liegt das geglühte Material auf einem Potential von ca. -0,75 V. Nach einer Messzeit von ca. 1.500 Sekunden steigt das für die Auflösung notwendige Potential auf  $\leq -0,6$  V an. Die Phase hält bis zu einer Messzeit von ca. 2.800 Sekunden. Dann steigt das erforderliche Potential auf Stahlpotential. Auch in diesem Fall liegt zusätzlich zum Barrierschutz ein kathodischer Korrosionsschutz vor. Das Potential liegt bis zu einer Messzeit von 2.800 Sekunden bei einem Wert von  $\leq -0,6$  V. Auch ein derartiges Material besitzt somit über eine sehr lange Zeit einen kathodischen Korrosionsschutz. Das Potentialzeitdiagramm ist Figur 10 zu entnehmen.

### Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

Aus einem im Schmelz-Tauch-Verfahren verzinkten Blech wird in einer Rollprofiliereinrichtung ein Profilbauteil hergestellt. Bei dieser Korrosionsschutzschicht ist im Zinkbad etwas Aluminium enthalten, in einer Größenordnung von etwa 0,13%. Das Profilbauteil wird vor dem Austenitisieren auf eine Temperatur von etwa 500°C erhitzt. Hierbei wird die Zinkschicht vollständig in Zn-Fe-Phasen umgewandelt. Die Zinkschicht wird also zur Gänze, d.h. bis an die Oberfläche in Zn-Fe-Phasen umgewandelt.

Hieraus resultieren auf dem Stahlblech zinkreiche Phasen, die alle mit einem Zn-Fe-Verhältnis von  $> 70\%$  Zink ausgebildet sind. Bei dieser Korrosionsschutzschicht ist im Zinkbad etwas Aluminium enthalten, in einer Größenordnung von etwa  $0,13\%$ .

Das Profilbauteil mit der genannten vollständig umgewandelten Beschichtung wird induktiv auf  $> 900^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Es resultiert eine gelb-grüne Oberfläche.

Die gelb-grüne Oberfläche deutet auf eine Oxidation der Zn-Fe-Phasen beim Glühen hin. Eine Aluminium-Oxid-Schutzschicht ist nicht nachweisbar. Der Grund für das Ausbleiben einer Aluminium-Oxid-Schutzschicht kann damit erklärt werden, dass bei der Glühbehandlung das Aluminium aufgrund fester Zn-Fe-Phasen nicht so rasch an die Oberfläche wandern und die Zn-Fe-Beschichtung vor Oxidation schützen kann. Beim Erhitzen dieses Materials liegt bei Temperaturen um  $500^{\circ}\text{C}$  noch keine flüssige zinkreiche Phase vor, denn diese bildet sich erst bei höheren Temperaturen von  $782^{\circ}\text{C}$ . Sind  $782^{\circ}\text{C}$  erreicht, liegt thermodynamisch eine flüssige zinkreiche Phase vor, in welcher das Aluminium frei verfügbar ist. Trotzdem wird die Oberflächenschicht nicht gegen Oxidation geschützt.

Möglicherweise liegt zu diesem Zeitpunkt die Korrosionsschutzschicht bereits teilweise oxidiert vor und es kann sich keine deckende Aluminium-Oxid-Haut mehr ausbilden. Die Schicht zeigt sich im Querschliff wellig zerklüftet und besteht aus Zn- und Zn-Fe-Oxiden (Figur 11). Zudem ist die Oberfläche des genannten Materials aufgrund der mit hochkristallinen nadelförmigen Oberflächenausbildung der Oberfläche viel größer, was ebenfalls für die Ausbildung einer deckenden und dickeren Aluminium-Oxid-Schutzschicht von Nachteil sein könnte. Die genannte, nicht erfindungsgemäße Beschichtung bildet eine spröde Schicht, die mit zahlreichen Rissen, sowohl quer als auch

längs zur Beschichtung versehen ist. Hierdurch kann im Zuge der Aufheizung sowohl eine Entkohlung als auch eine Oxidation der Stahlsubstrates speziell bei kalt vorgeformten Bauteilen erfolgen.

Bei der galvanostatischen Auflösung dieses Materials wird für die Auflösung unter konstanten Stromfluss zu Beginn der Messung ein Potential von ca. +1V angelegt, dass sich dann auf einen Wert von ca. +0,7V einpendelt. Auch hier liegt das Potential während der gesamten Auflösung deutlich über dem Stahlpotential (Figur 12). Folglich muss bei diesen Glühbedingungen auch von einem reinen Barrierschutz gesprochen werden. Auch in diesem Fall konnte kein kathodischer Korrosionsschutz ermittelt werden.

#### Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Ein Profilbauteil aus einem Blech mit einer Verzinkung wie in Beispiel 3 wird nach der Rollumformung einer insbesondere kurzen, induktiven Wärmebehandlung unterzogen, bei etwa 490°C bis 550°C, wobei die Zinkschicht nur teilweise in Zn-Fe-Phasen umgewandelt wird. Der Prozess wird hierbei so gefahren, dass die Phasenumwandlung nur teilweise durchgeführt wird und somit noch nicht umgewandeltes Zink mit Aluminium an der Oberfläche vorhanden ist und somit freies Aluminium als Oxidationsschutz für die Zinkschicht verfügbar ist.

Das Profilbauteil mit der erfindungsgemäßen wärmebehandelten und nur teilweise in Zn-Fe-Phasen umgewandelten Beschichtung wird anschließend induktiv rasch auf die notwendige Austenitierungstemperatur aufgeheizt. Es ergibt sich eine Oberfläche, die grau und ohne Fehlstellen ist. Eine REM/EDX-Untersuchung des Querschliffs (Figur 13) zeigt eine etwa 20 µm dicke Oberflächenschicht, wobei aus dem ursprünglich etwa 15 µm dicken

Zinküberzug der Beschichtung sich bei der induktiven Glühung aufgrund Diffusion eine etwa 20 µm Zn-Fe-Schicht gebildet hat, wobei diese Schicht den für die Erfindung typischen zweiphasigen Aufbau mit einem "Leopardenmuster" zeigt, mit einer im Bild grau erscheinenden Phase mit einer Zusammensetzung Zn/Fe von etwa 30/70 und helle Bereiche mit der Zusammensetzung Zn/Fe von etwa 80/20. Darüber hinaus sind einzelne Bereiche mit Zinkanteilen  $\geq 90\%$  Zink vorhanden. An der Oberfläche ist eine Schutzschicht aus Aluminium-Oxid nachweisbar.

Bei der galvanostatischen Ablösung der Oberflächenbeschichtung einer schnell aufgeheizten Blechplatine mit der erfindungsgemäßen und im Gegensatz zu Beispiel 2 nur unvollständig vor dem Presshärten wärmebehandelten feuerverzinkten Schicht ergibt sich, da zu Beginn der Messung das für die Auflösung notwendige Potential bei ca. -0,94 V liegt und damit vergleichbar mit dem Potential ist, das für die Auflösung einer ungeglühten Zinkbeschichtung notwendig ist. Nach einer Messzeit von ca. 500 Sekunden steigt das Potential auf einen Wert von -0,79 V an und liegt damit weit unter dem Stahlpotential. Nach ca. 2.200 Sekunden Messzeit sind  $\leq -0,6$  V für die Ablösung notwendig, wobei das Potential anschließend auf -0,38V ansteigt und sich dann dem Stahlpotential nähert (Figur 14). Bei dem erfindungsgemäßen, schnell aufgeheizten unvollständig vor dem Presshärten wärmebehandelten Material kann sich also sowohl ein Barrierschutz als auch ein sehr guter kathodischer Korrosionsschutz ausbilden. Auch bei diesem Material kann der kathodische Korrosionsschutz über eine sehr lange Messzeit aufrecht erhalten werden.

Die Beispiele zeigen, dass nur die erfindungsgemäß für das Rollumformen verwendeten, korrosionsgeschützten Bleche auch nach der Wärmebehandlung noch einen kathodischen Korrosions-

schutz mit einer kathodischen Korrosionsschutzenergie  $> 4 \text{ J/cm}^2$  bieten.

Für die Bewertung der Qualität des kathodischen Korrosionsschutzes darf nicht nur die Zeit, während der der kathodische Korrosionsschutz aufrecht erhalten werden kann, herangezogen werden, sondern muss auch die Differenz zwischen dem für die Auflösung notwendigen Potential und dem Stahlpotential berücksichtigt werden. Je größer diese Differenz ist, umso wirksamer ist der kathodische Korrosionsschutz auch bei schlecht leitenden Elektrolyten. Der kathodische Korrosionsschutz ist bei einer Spannungsdifferenz von 100 mV zum Stahlpotential in schlecht leitenden Elektrolyten vernachlässigbar gering. Zwar liegt auch bei einer kleineren Differenz zum Stahlpotential prinzipiell noch ein kathodischer Korrosionsschutz vor, sofern ein Stromschluss bei der Verwendung einer Stahlelektrode nachgewiesen wird, allerdings ist dieser vernachlässigbar gering. Für praktische Aspekte, da das korrosive Medium sehr gut leiten muss, damit dieser Beitrag zum kathodischem Korrosionsschutz genutzt werden kann. Dies ist unter atmosphärischen Bedingungen (Regenwasser, Luftfeuchtigkeit etc.) praktisch nicht der Fall. Es wurde daher für die Auswertung nicht die Differenz zwischen dem für die Auflösung benötigten Potential und Stahlpotential herangezogen, sondern ein Schwellenwert von 100 mV unter dem Stahlpotential verwendet. Nur die Differenz bis zu diesem Schwellenwert wurde für die Auswertung des kathodischen Schutzes berücksichtigt.

Als Bewertungskriterium für den kathodischen Schutz der jeweiligen Oberflächenbeschichtung nach dem Glühen, wurde die Fläche zwischen der Potentialkurve bei der galvanostatischen Auflösung und dem festgelegten Schwellenwert von 100 mV unter dem Stahlpotential festgelegt (Figur 8). Nur jene Fläche, die unter dem Schwellenwert liegt, wird berücksichtigt. Die darüber-

liegende Fläche trägt vernachlässigbar wenig bzw. gar nicht zum kathodischen Korrosionsschutz bei und geht daher nicht in die Bewertung ein.

Die so erhaltene Fläche entspricht, wird sie mit der Stromdichte multipliziert, der Schutzenergie pro Flächeneinheit mit der das Grundmaterial aktiv vor Korrosion geschützt werden kann. Je größer diese Energie ist, umso besser ist der kathodische Korrosionsschutz. Während ein Blech mit der bekannten Aluminium-Zink-Schicht aus 55% Aluminium und 44% Zink, wie diese auch aus dem Stand der Technik bekannt ist, nur eine Schutzenergie pro Flächeneinheit von ca.  $1,8 \text{ J/cm}^2$  aufweist, beträgt die Schutzenergie pro Flächeneinheit bei erfindungsgemäß beschichteten Profilbauteilen bis  $> 7 \text{ J/cm}^2$ .

Als kathodischer Korrosionsschutz im Sinne der Erfindung wird nachfolgend festgelegt, dass bei  $15 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Beschichtungen und den dargestellten Prozess- und Versuchsbedingungen zumindest eine kathodische Korrosionsschutzenergie von  $4 \text{ J/cm}^2$  vorhanden ist.

Typisch für die erfindungsgemäßen Beschichtungen ist, dass neben der oberflächlichen Schutzschicht aus einem Oxid des oder der eingesetzten sauerstoffaffinen Elemente, insbesondere  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach der Aufheizbehandlung für das Presshärten die erfindungsgemäßen Schichten im Querschliff ein typisches "Leopardenmuster" zeigen, dass aus einer zinkreichen, intermetallischen Fe-Zn-Al-Phase und einer eisenreichen Fe-Zn-Al-Phase besteht, wobei die eisenreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ( $\text{Zn/Fe} \leq 0,95$ ), vorzugsweise von 0,20 bis 0,80 ( $\text{Zn/Fe} = 0,20 \text{ bis } 0,80$ ) und die zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ( $\text{Zn/Fe} \geq 2,0$ ), vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ( $\text{Zn/Fe} = 2,3 \text{ bis } 19,0$ ) aufweist. Es konnte festgestellt werden, dass, nur wenn ein solcher zweiphasiger Aufbau



erreicht wird, eine ausreichende kathodische Schutzwirkung noch vorhanden ist. Ein solcher zweiphasiger Aufbau stellt sich jedoch nur dann ein, wenn zuvor die Bildung einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Oberfläche der Beschichtung stattgefunden hat. Im Gegensatz zu einer bekannten Beschichtung gemäß der US 6,564,604 B2, die einen homogenen Aufbau bzgl. Struktur und Textur besitzt, wobei Zn-Fe-Nadeln in einer Zinkmatrix vorliegen sollen, wird hier ein inhomogener Aufbau aus mindestens zwei unterschiedlichen Phasen erzielt. Dieser inhomogene Schichtaufbau, der sich in dem Leopardenmuster zeigt, ist offenbar auch für eine verbesserte Duktilität und damit Stabilität der Schicht verantwortlich.

Eine Zinkschicht, die elektrolytisch auf der Stahlblechoberfläche abgeschieden wurde, ist für sich allein nicht in der Lage einen erfindungsgemäßen Korrosionsschutz, auch nach einem Erhitzungsschritt über die Austenitisierungstemperatur zu leisten. Erfindungsgemäß kann jedoch die Erfindung auch mit einer elektrolytisch abgeschiedenen Beschichtung erzielt werden. Hierzu kann das Zink zusammen mit dem oder den sauerstoffaffinen Elementen in einem Elektrolyseschritt gleichzeitig auf der Blechoberfläche abgeschieden werden, so dass auf der Blechoberfläche eine Beschichtung mit homogenem Aufbau entsteht, die sowohl Zink als auch das oder die sauerstoffaffinen Elemente enthält. Bei der Erhitzung auf die Austenitisierungstemperatur verhält sich eine derartige Beschichtung wie eine im Feuerverzinkungsverfahren auf die Blechoberfläche aufgebrachte Beschichtung der gleichen Zusammensetzung.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird in einem ersten Elektrolyseschritt ausschließlich Zink auf der Blechoberfläche abgeschieden und in einem zweiten Elektrolyseschritt das oder die sauerstoffaffinen Elemente auf der Zinkschicht abgeschieden. Die zweite Beschichtung aus den sau-

erstoffaffinen Elementen kann hierbei deutlich dünner sein die Zinkbeschichtung. Beim Aufheizen einer derartigen erfindungsgemäßen Beschichtung oxidiert die auf der Zinkschicht befindliche äußere Schicht aus dem oder den sauerstoffaffinen Elementen und schützt mit einer Oxidhaut das darunterliegende Zink. Selbstverständlich wird das sauerstoffaffine Element oder die sauerstoffaffinen Elemente so ausgewählt, dass diese nicht von der Zinkschicht abdampfen oder in einer Weise oxidiert werden, die keine schützende Oxidhaut hinterlässt.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird zunächst eine Zinksschicht elektrolytisch abgeschieden und anschließend eine Schicht aus dem oder den sauerstoffaffinen Elementen durch Bedampfen oder andere geeignete Beschichtungsverfahren nicht-elektrolytischer Art aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzbeschichtungen wurden für das Profilieren eines Profilstranges bzw. für das Rollformen und das anschließende Härten eines derartigen Profilstranges oder Profilstrangabschnitten genannt.

Dessen ungeachtet sind die erfindungsgemäßen Beschichtungen bzw. erfindungsgemäß für ein Blechbauteil, das einem Aufheizschritt unterworfen werden muss, ausgewählten Beschichtungen auch für andere Verfahren geeignet, bei denen ein Stahlblech zunächst mit einer Korrosionsschutzschicht versehen werden soll, und das derart beschichtete Stahlblech anschließend einem Aufheizschritt zum Härten desselben unterworfen wird und vor dem Aufheizen, bei dem Aufheizen oder nach dem Aufheizen eine Umformung des Blechs erfolgen soll. Der grundsätzliche Vorteil der Schicht ist, dass ein aufgeheiztes Bauteil nach dem Aufheizen nicht entzündet werden muss und zudem es eine sehr gute kathodische Korrosionsschutzschicht mit einer sehr hohen Korrosionsschutzenergie zur Verfügung steht.

Wenn nachfolgend von Profilen oder Rohren die Rede ist, sind hiermit immer auch Rohre, offene Profile und ganz allgemein Walzprofile gemeint.

Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das erfindungsgemäße Profilbauteil dadurch hergestellt, dass ein Band zunächst durch eine Vorlaufstanze geführt wird und anschließend in die Profiliermaschine eingefügt wird. In der Profiliermaschine wird das Band zu einem gewünschten Profil gebogen. Nach dem Biegen in der Profiliermaschine wird in einer Schweißeinrichtung die notwendige Verschweißung durchgeführt. Nachdem das Profil in dieser Weise inline gebildet wurde, wird es anschließend durch eine Heizeinrichtung durchgeführt, wobei die Heizeinrichtung beispielsweise eine Induktionsspule ist. Mit der Induktionsspule beziehungsweise der Heizeinrichtung wird das Profil zumindest Teilbereichsweise auf eine zum Härten notwendige Austenitisierungstemperatur erhitzt. Anschließend erfolgt die Kühlung. Als Kühlung wird hierbei eine spezielle Kühlung verwendet die verhindert, dass die teilweise flüssige Oberflächenschicht verschwemmt wird. Dieses bewirkt hohe Abkühlraten bei geringem Flüssigkeitsdruck. Die spezielle Kühlung ahmt das Eintauchen des Profils in einer Wasserbad nach, wobei eine sehr große Menge Wasser mit geringem Druck allseitig auf das Profil geführt. Um eine erfindungsgemäße Oberflächenbehandlung des Blechs durchzuführen kann die Induktionserhitzungseinrichtung die dem Erhitzen des Blechs auf die Austenitisierungstemperatur dient eine weitere Heizeinrichtung vorgeschaltet sein, die das Blech auf die erste Heizstufe bei circa 550°C führt. Dies kann beispielsweise eine Induktionserhitzungseinrichtung sein an die sich - um die notwendigen Zeiträume einzuhalten - ein isolierter Bereich beispielsweise ein isolierter Tunnelbereich anschließt.

An die Kühlung schließt sich eine Kalibriereinrichtung an die den erhitzten und abgeschreckten Profilstrang einer Kalibrierung unterzieht worauf der Profilstrang anschließend mit einer Ablängeinheit auf die entsprechenden Längen abgelängt wird.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird von einem Bandvorbereitungsteil Band abgezogen und in einer Vorlaufstanze in weichem Zustand gelocht und anschließend in einer Profiliermaschine entsprechend profiliert beziehungsweise gebogen und geformt. An die Profilierung schließt sich gegebenenfalls ebenfalls eine Schweißeinrichtung an. Der derart vorgeformte Profilstrang wird anschließend mit einer Ablängeinheit beziehungsweise Ablängeinrichtung auf die entsprechenden Längen geschnitten und in einen Profilspeicher mit Vereinzelung überführt. In dem Profilspeicher werden eine Vielzahl von Profilen insbesondere eine Vielzahl von auch unterschiedlich ausgebildeten Profilen unterschiedlichen Querschnitts gespeichert. Aus dem Profilspeicher mit Vereinzelung werden die gewünschten Profile abgezogen und über ein Treibrollensatz der Härtestufe zugeführt. Insbesondere werden die einzelnen Profile mit einer bereits beschriebenen induktiven Beheizung auf die zum Härten notwendige Temperatur aufgeheizt und anschließend in der bereits beschriebenen Form, das heißt schonend abgeschreckt. Nachträglich können die gehärteten Profile auf einem Richtgerüst nachgerüstet werden. Bei einer vorteilhaften Ausführungsform wird vor dem Aufheizen auf die zum Härten notwendige Temperatur eine Wärmebehandlung der Beschichtung durchgeführt. Für diese Wärmebehandlung wird das Profil zunächst auf eine für die Wärmebehandlung notwendige Temperatur insbesondere 550°C aufgeheizt. Dieses Aufheizen kann relativ schnell in einer induktiven Aufheizstufe geschehen, wobei, wenn dies notwendig wird die Wärme des Bauteils für eine bestimmte Zeit in einem Isolierbereich beispielsweise einen iso-

lierten Tunnel durch den die Profile durchgeführt werden, gehalten wird.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform dieses Verfahrens werden die profilierten und fertig geformten Profilstränge auf Standardprofillängen geschnitten und anschließend in den Profilspeicher mit Vereinzelung überführt, wobei der Profilspeicher dort ausschließlich Rohre und Profile einer gewissen Länge beispielsweise 6m speichert. Je nach benötigtem Profil werden die Profile dann entsprechend einzeln entnommen und der entsprechenden Weiterbehandlung zugeführt. Auch bei diesen Profilen kann gegebenenfalls schon ein Lochbild angeordnet werden.

Bei allen genannten erfindungsgemäßen Verfahren kann die Profilierung und insbesondere die Anordnung des Lochbildes so erfolgen, dass die Wärmedehnung während der Wärmebehandlung und/oder des Aufheizens auf die zum Härten notwendige Temperatur vollständig berücksichtigt wird, so dass das Bauteil nach dem Abschrecken bezüglich der Maß- und Lagetoleranzen genau gefertigt ist.

Bei der Erfindung ist von Vorteil, dass ein Profilbauteil aus Stahlblech geschaffen wird, welches einen kathodischen Korrosionsschutz besitzt, der zuverlässig auch beim Aufheizen des Bleches über die Austenitisierungstemperatur erhalten bleibt. Ferner ist von Vorteil, dass die Bauteile nach dem Härten nicht mehr nachbearbeitet werden müssen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines gehärteten Profilbauteils aus einer härtbaren Stahllegierung mit kathodischem Korrosionsschutz wobei:
  - a) auf ein Blech aus einer härtbaren Stahllegierung eine Beschichtung aufgebracht wird, wobei
  - b) die Beschichtung im Wesentlichen aus Zink besteht, und
  - c) die Beschichtung zudem ein oder mehrere sauerstoffaffine Elemente in einer Gesamtmenge von 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtung enthält, und
  - d) das beschichtete Stahlblech anschließend in einer Profiliereinrichtung rollprofiliert wird, so dass das Blechband in einen rollgeformten Profilstrang umgeformt wird, und
  - e) das beschichtete Stahlblech anschließend zumindest Teilbereichsweise unter Zutritt von Luftsauerstoff auf eine zum Härten notwendige Temperatur gebracht und bis zu einer für das Härten notwendigen Gefügeänderung erhitzt wird, wobei
  - f) auf der Beschichtung eine oberflächliche Haut aus einem Oxid des oder der sauerstoffaffinen Elemente gebildet wird, und



- g) das Blech nach der ausreichenden Erwärmung abgekühlt wird, wobei die Abkühlrate so bemessen wird, dass eine Härtung der Blechlegierung erzielt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Profiliereinrichtung profilierte Profilstrang in einer nachfolgenden Schweißeinrichtung verschweißt wird.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Profilstrang vor dem Erhitzen auf die zum Härten notwendige Temperatur in Profilstrangabschnitte abgelängt wird.
  4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Profilstrang oder die Profilstrangabschnitte vor dem Aufheizen auf die zum Härten notwendige Temperatur in einem Aufwärmsschritt auf eine Temperatur aufgeheizt und bei dieser Temperatur gehalten werden, die die teilweise Bildung von Eisen-Zink-Phasen in der Beschichtung ermöglicht.
  5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor oder nach dem Profilieren und/oder vor oder nach dem Ablängen und vor dem Aufheizen auf die zum Härten notwendige Temperatur Löcher, Ausnehmungen, Stanzungen und/oder ein notwendiges Lochbild in dem Profilstrang oder den Profilstrangabschnitten vorgenommen wird.
  6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Profilstrang oder die Profilstrangabschnitte mit einer Aufheizrate von 50°C bis 100°C pro Sekunde auf eine Temperatur von 850°C bis 950°C gebracht werden, dabei für mindestens 5 sec. gehalten werden und mit einer Abkühlrate von 25°C bis 45°C pro Sekunde abgekühlt werden.

den.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass beim Aufheizen der Profilstrang oder die Profilstrangabschnitt bei 500°C bis 600°C insbesondere 530°C bis 580°C für mindestens 10 sec. gehalten und anschließend weiter aufgeheizt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Profilstrang und/oder der Profilstrangabschnitt induktiv und/oder durch Konvektion und/oder Strahlung aufgeheizt werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Abkühlung mit Wasser durchgeführt wird, wobei ein großes Volumen an Wasser mit einem geringen Druck auf das zu härtenden Bauteil geführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als sauerstoffaffine Elemente in der Mischung Magnesium und/oder Silizium und/oder Titanium und/oder Calcium und/oder Aluminium und/oder Mangan und/oder Bor verwendet werden.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung im Schmelztauchverfahren aufgebracht wird, wobei eine Mischung aus im Wesentlichen Zink mit dem oder den sauerstoffaffinen Elementen verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung elektrolytisch aufgebracht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass bei der elektrolytischen Beschichtung zunächst eine Zinkschicht abgeschieden wird und auf die abgeschiedene Zinkschicht in einem zweiten Schritt nachfolgend das oder die sauerstoffaffine Elemente abgeschieden werden.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst eine Zinkschicht elektrolytisch auf der Oberfläche des Blechs abgeschieden wird und anschließend auf die Zinkoberfläche eine Beschichtung aus dem oder den sauerstoffaffinen Elementen aufgebracht wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die sauerstoffaffinen Elemente aufgedampft oder mit anderen geeigneten Verfahren aufgebracht werden.
16. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% der sauerstoffaffinen Elemente verwendet werden.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass 0,26 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% der sauerstoffaffinen Elemente verwendet werden.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als sauerstoffaffines Element im Wesentlichen Aluminium verwendet wird.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmischung so ausgewählt wird, dass die Schicht während des Aufheizens oberflächlich eine Oxidhaut aus Oxiden des oder der sauerstoffaffinen Elemente bildet und die Beschichtung zumindest zwei Phasen ausbildet, wobei eine zinkreiche und eine eisenreiche Phase aus-

gebildet werden.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die eisenreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ( $\text{Zn/Fe} \leq 0,95$ ) vorzugsweise von 0,20 bis 0,80 ( $\text{Zn/Fe} = 0,20$  bis 0,80) und die zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ( $\text{Zn/Fe} > 2,0$ ), vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ( $\text{Zn/Fe} = 2,3$  bis 19,0) ausgebildet werden.
21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die eisenreiche Phase ein Verhältnis von Zink zu Eisen von etwa 30:70 besitzt und die zinkreiche Phase mit einem Verhältnis von Zink zu Eisen von etwa 80:20 ausgebildet wird.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht zudem einzelne Bereiche mit Zinkanteilen  $>90$  % Zink enthält.
23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung so ausgebildet wird, dass sie bei einer Dicke von  $15 \mu\text{m}$  nach der Erhitzung eine kathodische Schutzwirkung von mindestens  $4 \text{ J/cm}^2$  entwickelt.
24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit der Mischung aus Zink und dem oder den sauerstoffaffinen Elementen im Durchlauf durch ein Flüssigmetallbad bei einer Temperatur  $425^\circ\text{C}$  bis  $690^\circ\text{C}$  mit anschließender Abkühlung des beschichteten Bleches erfolgt.
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mit der Mischung aus

Zink und den sauerstoffaffinen Elementen im Durchlauf durch ein Flüssigmetallbad bei einer Temperatur von 440°C bis 495°C mit anschließender Abkühlung des beschichteten Bleches erfolgt.

26. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Blech induktiv erhitzt wird.
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Blech im Strahlungsofen erhitzt wird.
28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umformung und das Härten des Bauteils mit einer Rollformvorrichtung erfolgt, wobei das beschichtete Blech zumindest teilweise auf die Austenitisierungstemperatur erhitzt wird, davor, dabei und/oder anschließend rollgeformt wird und im Anschluss an die Rollformen mit einer Abkühlrate abgekühlt wird, die eine Härtung der Blechlegierung herbeiführt.
29. Korrosionsschutzschicht für Stahlbleche die einem Härteschritt unterzogen werden insbesondere für rollgeformte Profile, wobei die Korrosionsschutzschicht nach dem Aufbringen auf das Stahlblech einer Wärmebehandlung unter Sauerstoffzutritt unterzogen ist, wobei die Beschichtung aus im Wesentlichen Zink besteht und zudem ein oder mehrere sauerstoffaffine Elemente in einer Gesamtmenge von 0,1 Gew.-% bis 15,0 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtung enthält, wobei die Korrosionsschutzschicht oberflächlich eine Oxidhaut aus Oxiden des oder der sauerstoffaffinen Elemente besitzt und die Beschichtung zumindest zwei Phasen ausbildet, wobei eine zinkreiche und eine eisenreiche Phase ausgebildet sind.
30. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 29, dadurch gekenn-

zeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht als sauerstoffaffine Elemente in der Mischung Magnesium und/oder Silizium und/oder Titanium und/oder Calcium und/oder Aluminium und/oder Bor und/oder Mangan enthält.

31. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 29 und/oder 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht eine durch ein Schmelztauchverfahren aufgebrauchte Korrosionsschutzschicht ist.
32. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht eine durch ein elektrolytisches Abscheideverfahren aufgebrauchte Korrosionsschutzschicht ist.
33. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass Korrosionsschutzschicht eine Korrosionsschutzschicht ist, die durch das elektrolytische Abscheiden von im Wesentlichen Zink und gleichzeitig eines oder mehrerer sauerstoffaffiner Elemente entstanden ist.
34. Korrosionsschutzschicht nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht durch zunächst das elektrolytische Abscheiden von im Wesentlichen Zink und das anschließende Aufdampfen oder Aufbringen mit anderen geeigneten Verfahren eines oder mehrerer sauerstoffaffiner Elemente entstanden ist.
35. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die sauerstoffaffinen Elemente in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 15,0 Gew.-% enthalten sind.
36. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass diese sauerstoffaffinen Elemente



in einer Gesamtmenge von 0,02 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Beschichtung enthalten sind.

37. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass die sauerstoffaffinen Elemente in einer Gesamtmenge von 0,6 bis 2,5 Gew.-% enthalten sind.
38. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass als sauerstoffaffines Element im Wesentlichen Aluminium enthalten ist.
39. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass die eisenreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von höchstens 0,95 ( $\text{Zn/Fe} < 0,95$ ) vorzugsweise 0,20 bis 0,80 ( $\text{Zn/Fe} = 0,20$  bis 0,80) und zinkreiche Phase ein Verhältnis Zink zu Eisen von mindestens 2,0 ( $\text{Zn/Fe} > 2,0$ ) vorzugsweise von 2,3 bis 19,0 ( $\text{Zn/Fe} = 2,3$  bis 19,0) aufweist.
40. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die eisenreiche Phase ein Verhältnis von Zink zu Eisen von etwa 30:70 besitzt und die zinkreiche Phase ein Verhältnis von Zink zu Eisen von etwa 80:20 besitzt.
41. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht zudem einzelne Bereiche mit Zinkanteilen  $> 90$  Gew.-% Zink enthält.
42. Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Korrosionsschutzschicht bei einer Dicke von 15  $\mu\text{m}$  eine kathodische Schutzenergie von mindestens 4  $\text{J/cm}^2$  besitzt.
43. Gehärtetes Profilbauteil aus einer härtbaren Stahllegierung mit

einem kathodischen Korrosionsschutz hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 28 mit einer Korrosionsschutzschicht nach einem der Ansprüche 29 bis 42.

44. Gehärtetes Stahlbauteil nach Anspruch 43, wobei das Bauteil aus einem warm- oder kaltgewalzten Stahlband mit einer Dicke von >0,15 mm und mit einem Konzentrationsbereich mindestens eines der Legierungselemente in den Grenzen in Gew.-%:

Kohlenstoff	bis 0,4, vorzugsweise 0,15 bis 0,3
Silizium	bis 1,9, vorzugsweise 0,11 bis 1,5
Mangan	bis 3,0, vorzugsweise 0,8 bis 2,5
Chrom	bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,9
Molybdän	bis 0,9, vorzugsweise 0,1 bis 0,5
Nickel	bis 0,9,
Titan	bis 0,2 vorzugsweise 0,02 bis 0,1
Vanadin	bis 0,2
Wolfram	bis 0,2,
Aluminium	bis 0,2, vorzugsweise 0,02 bis 0,07
Bor	bis 0,01, vorzugsweise 0,0005 bis 0,005
Schwefel	max. 0,01, vorzugsweise max. 0,008
Phosphor	max. 0,025, vorzugsweise max. 0,01
Rest Eisen und Verunreinigungen	

ausgebildet ist.



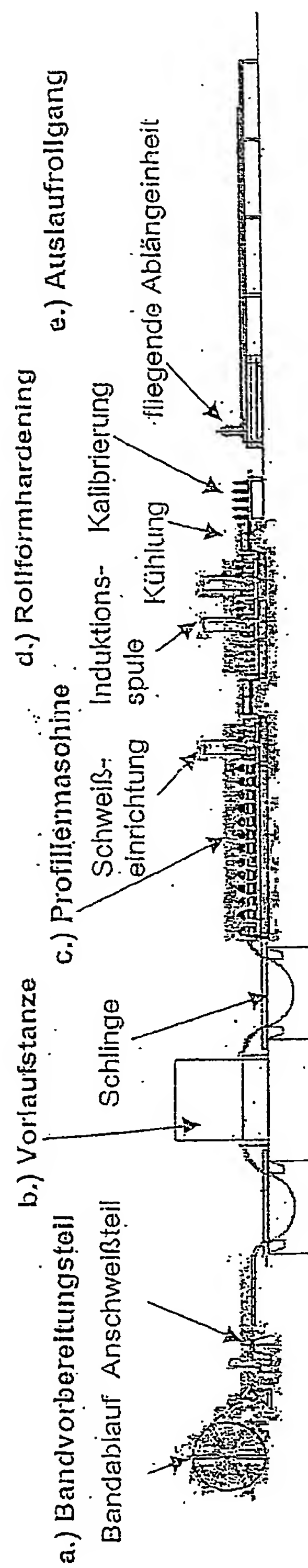


Fig. 2

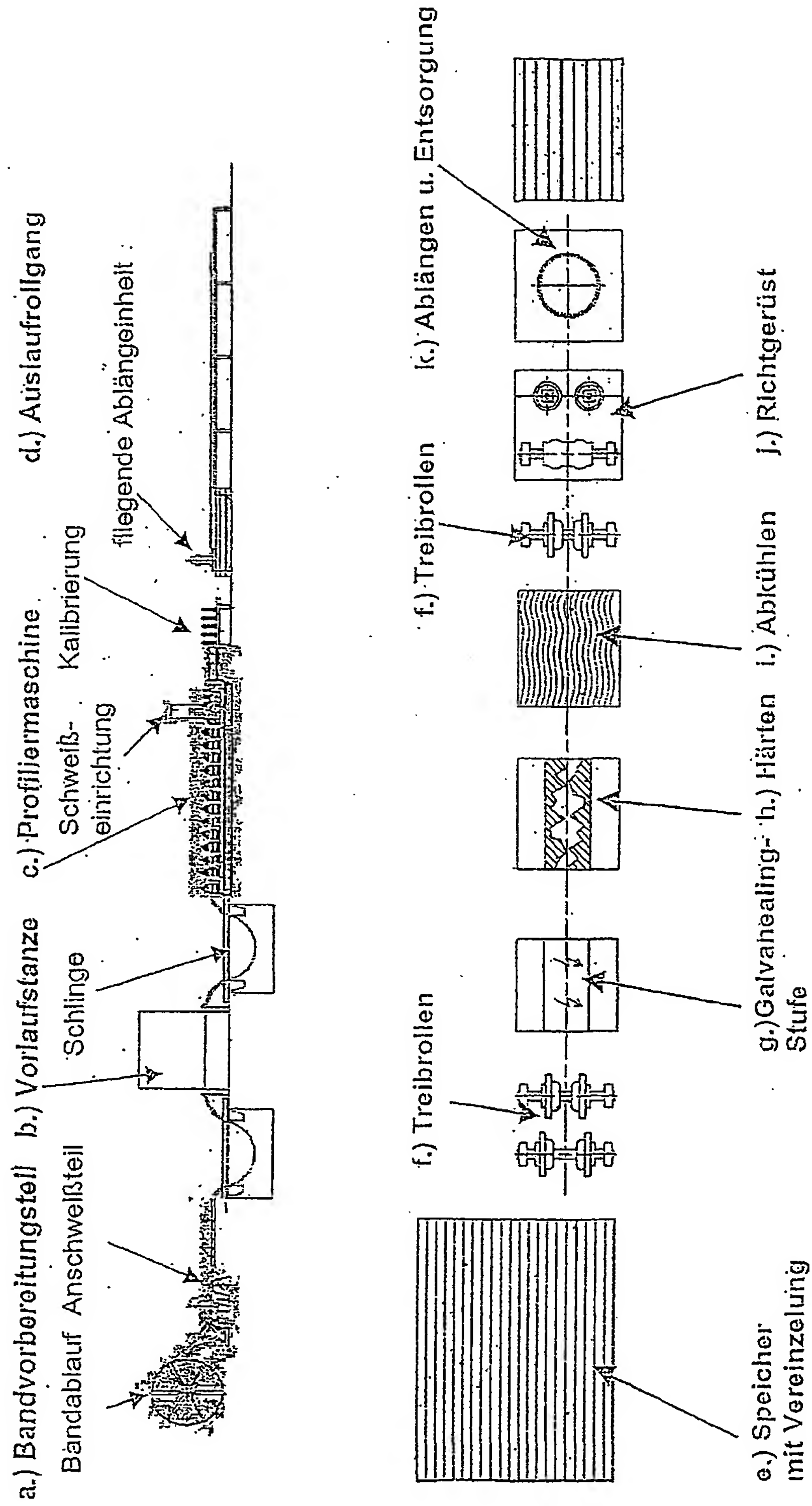
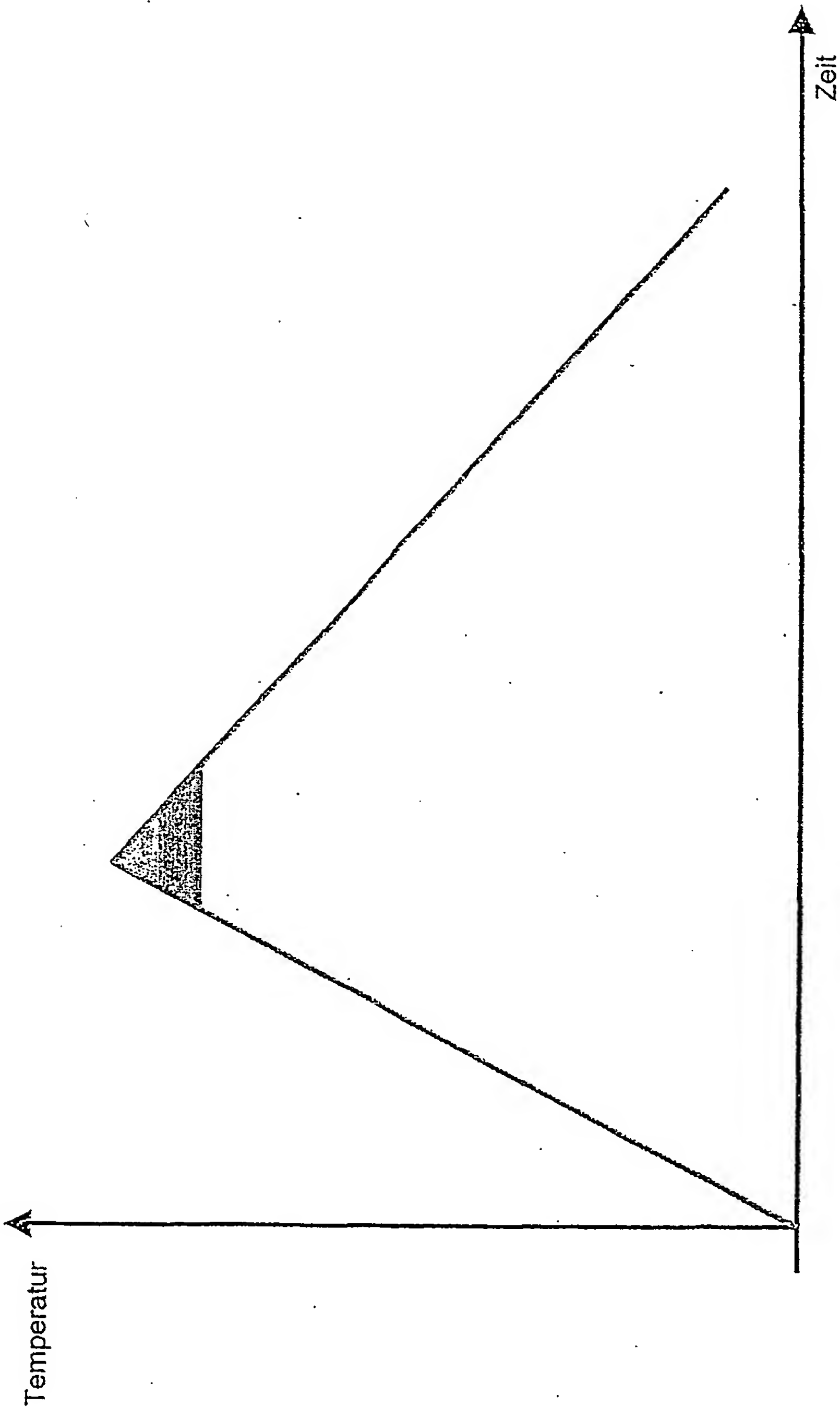


Fig. 3

Fig. 4





BEST AVAILABLE COPY

Fig. 5

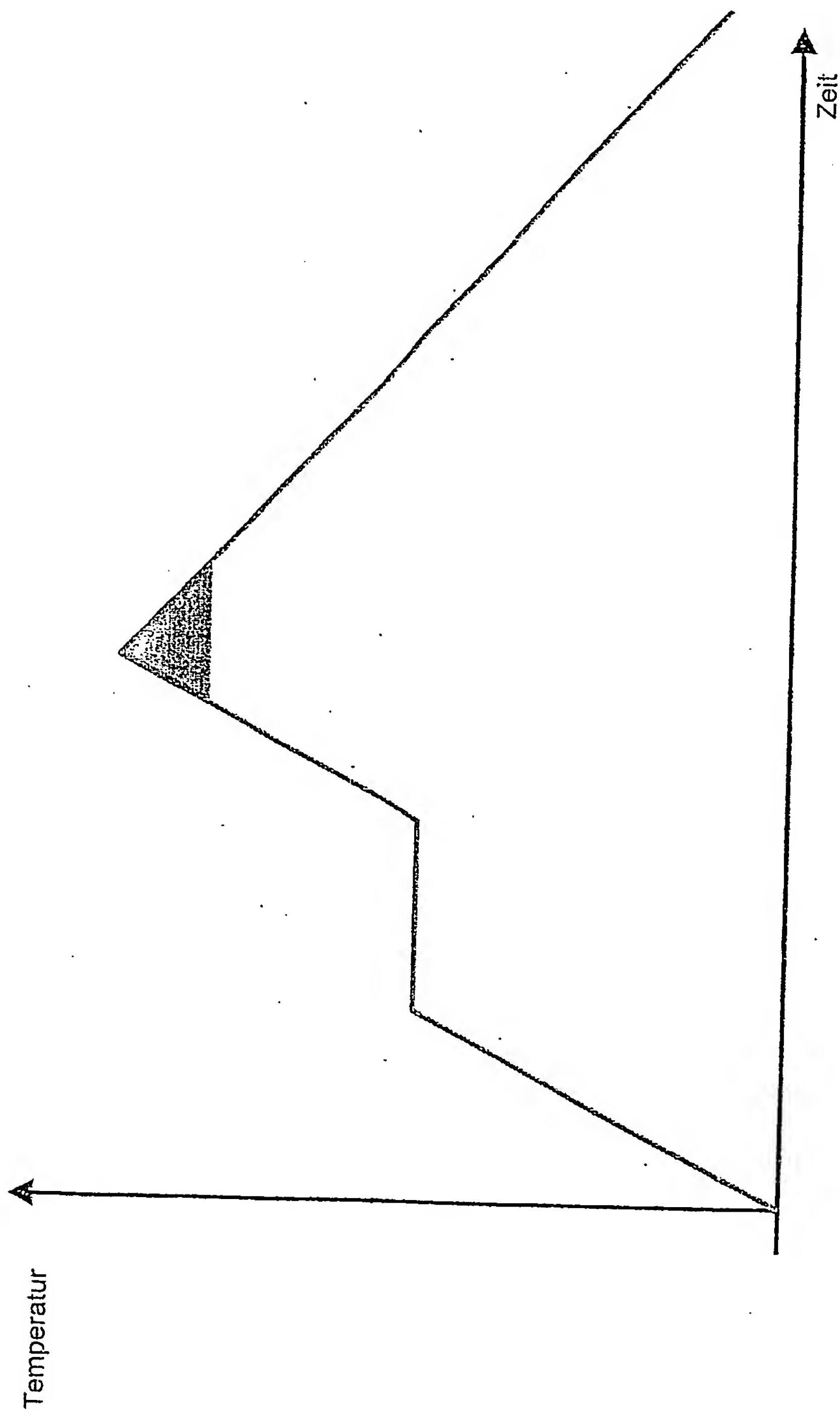
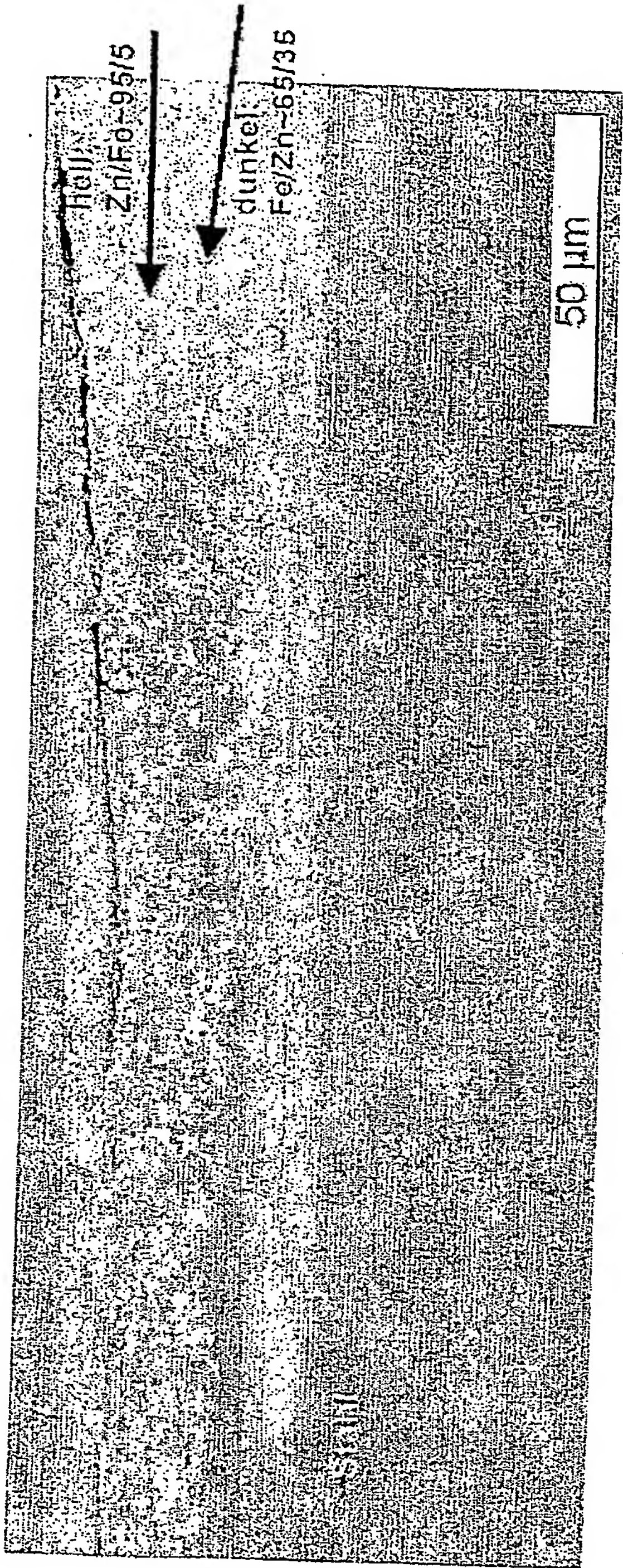


Fig. 6



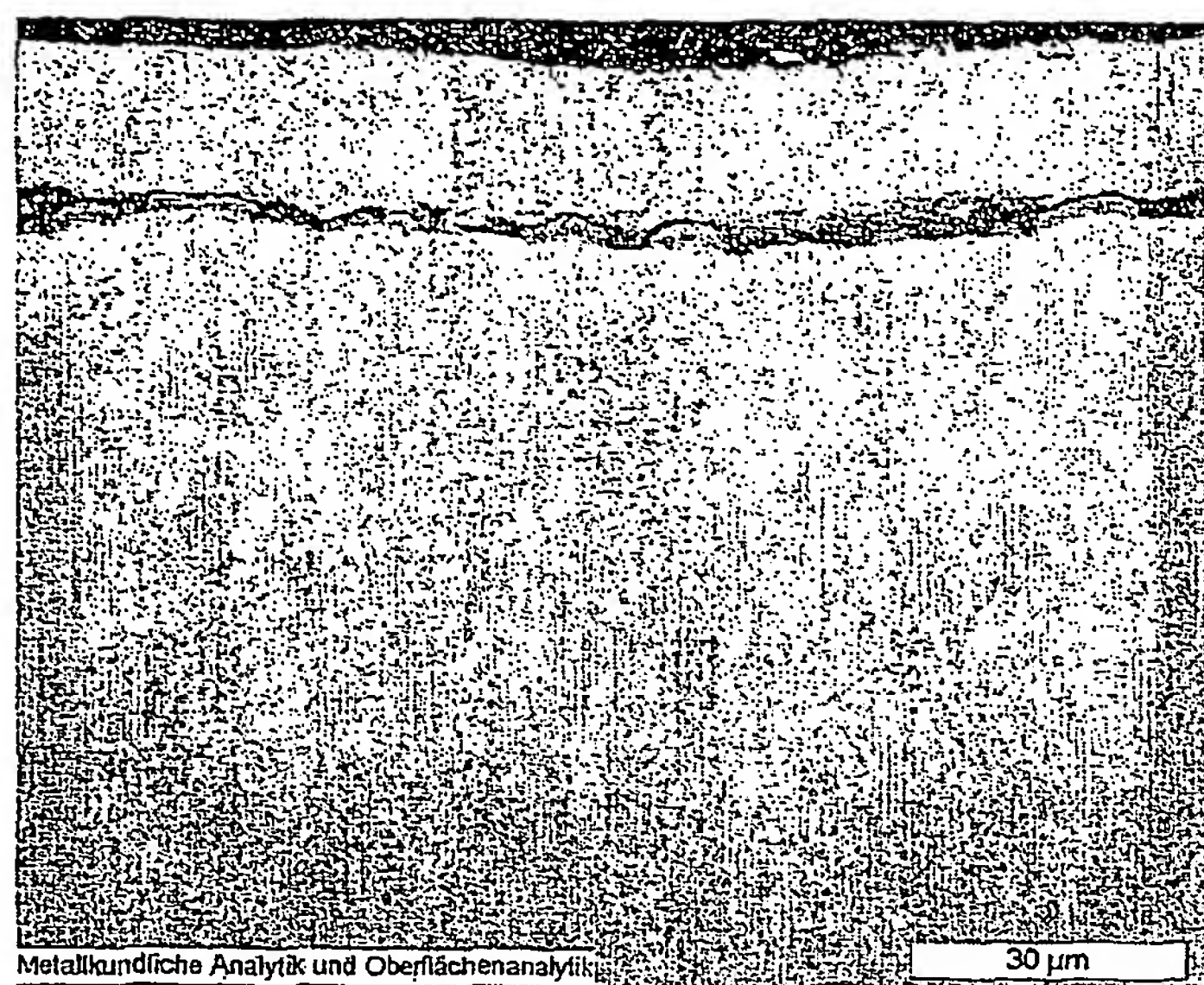


Fig. 7

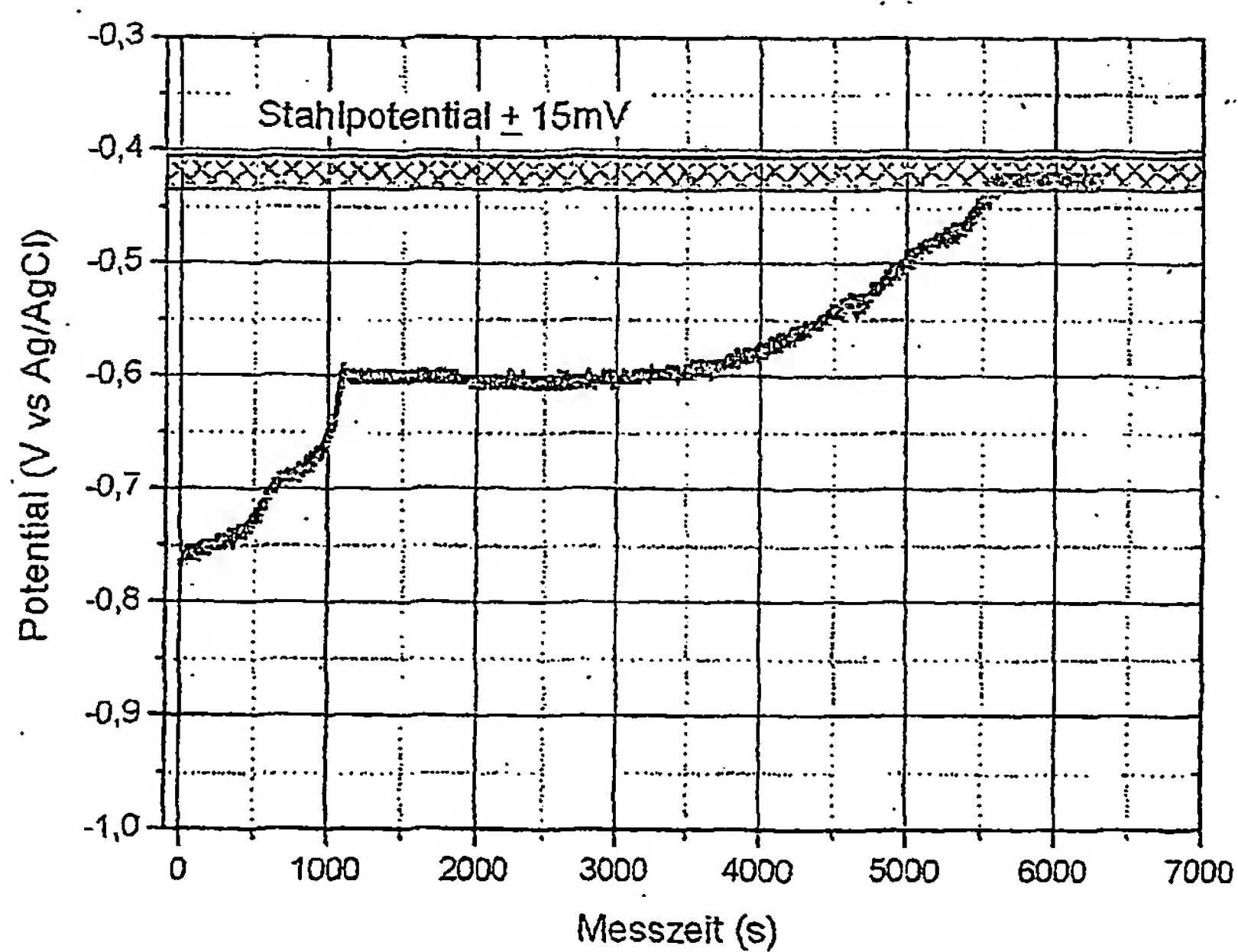


Fig. 8



BEST AVAILABLE COPY

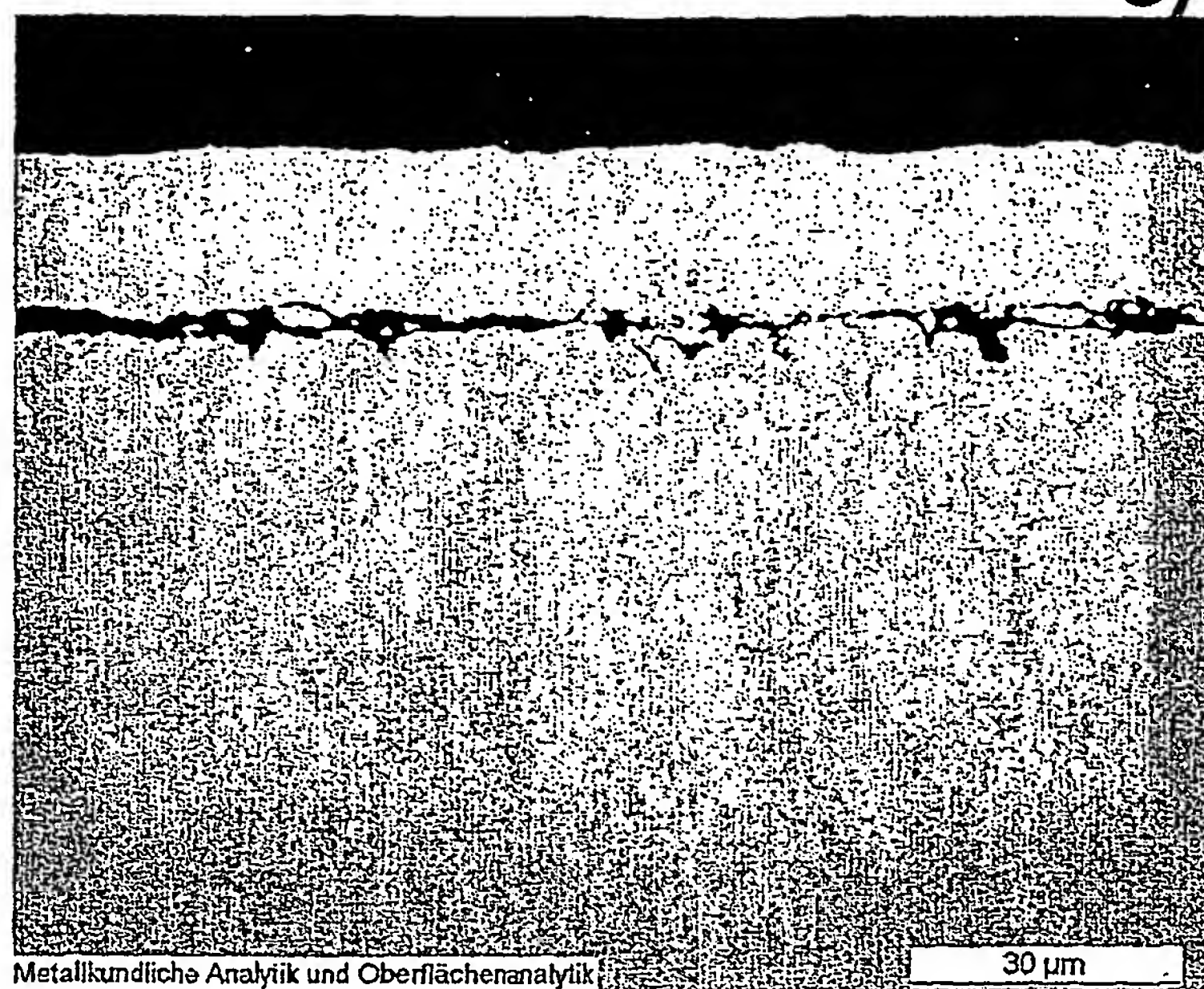


Fig. 9

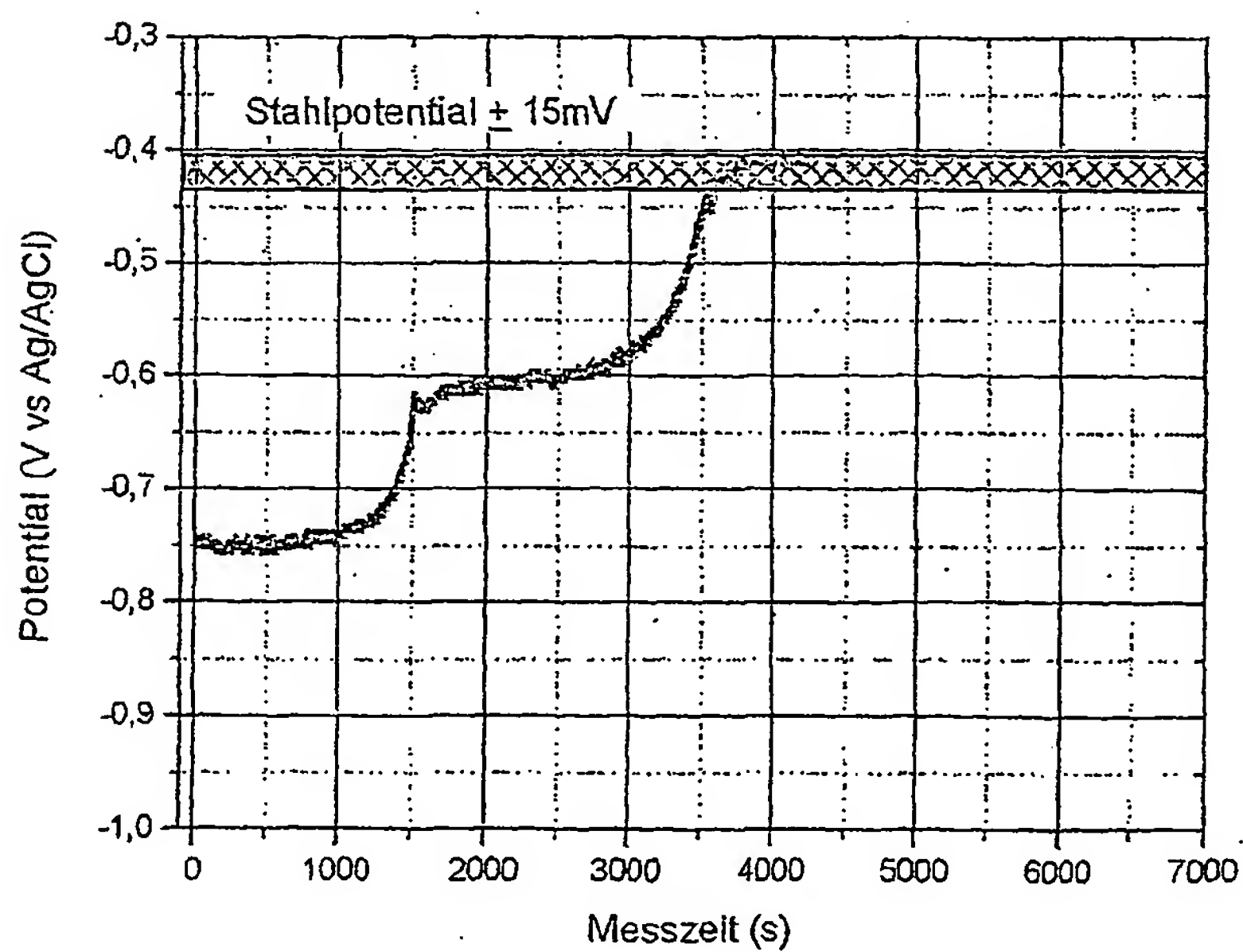


Fig. 10

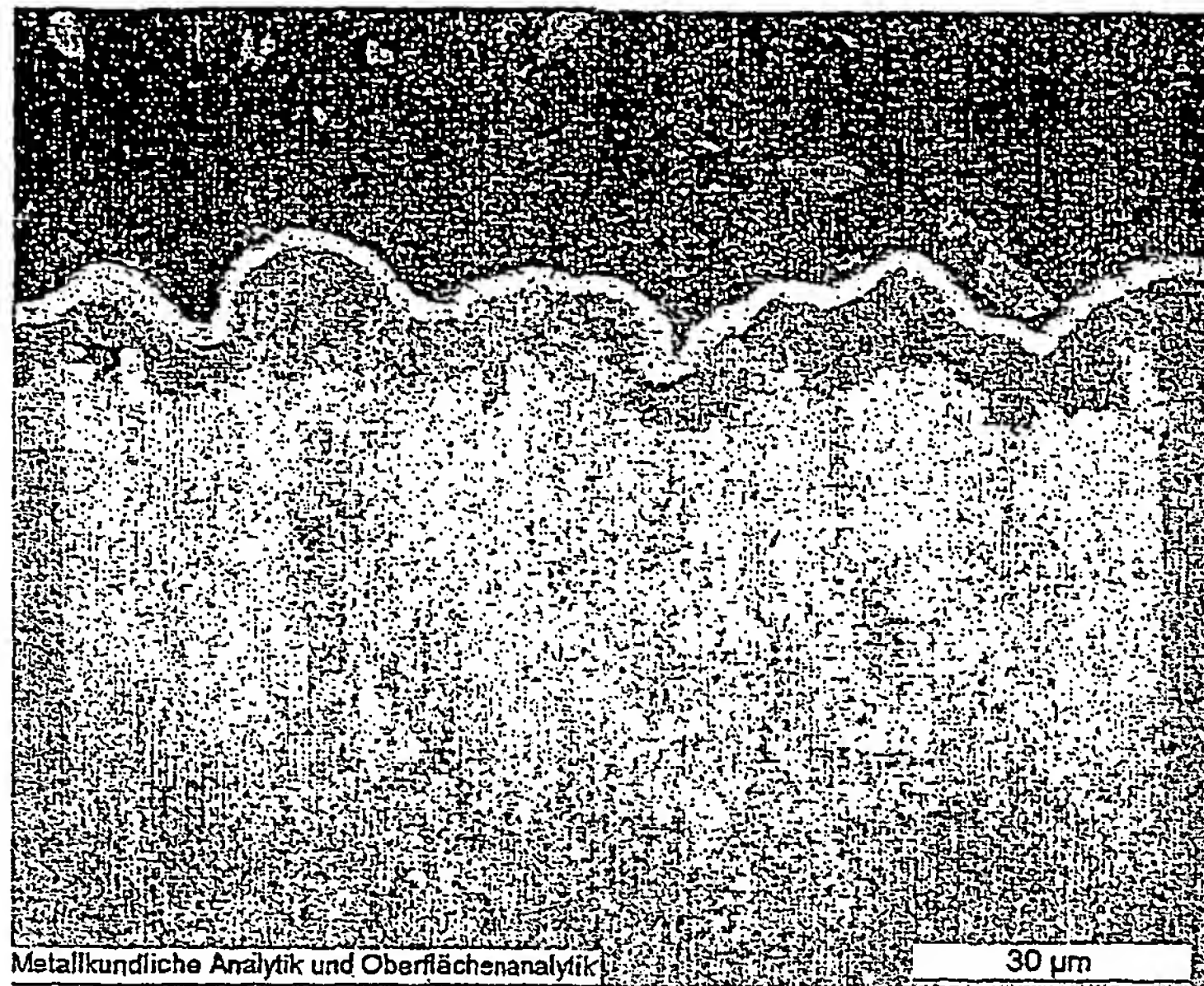


Fig. 11

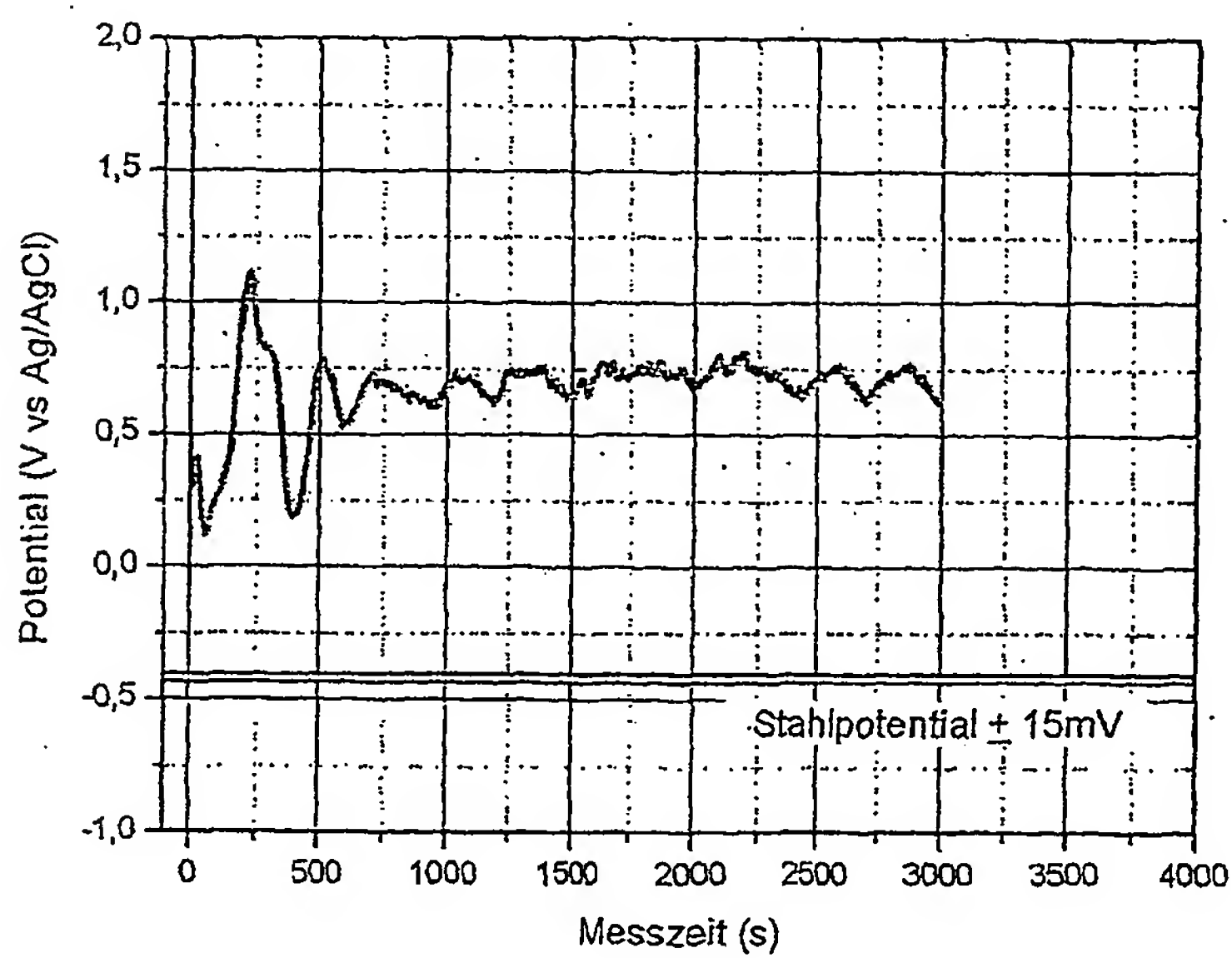


Fig. 12

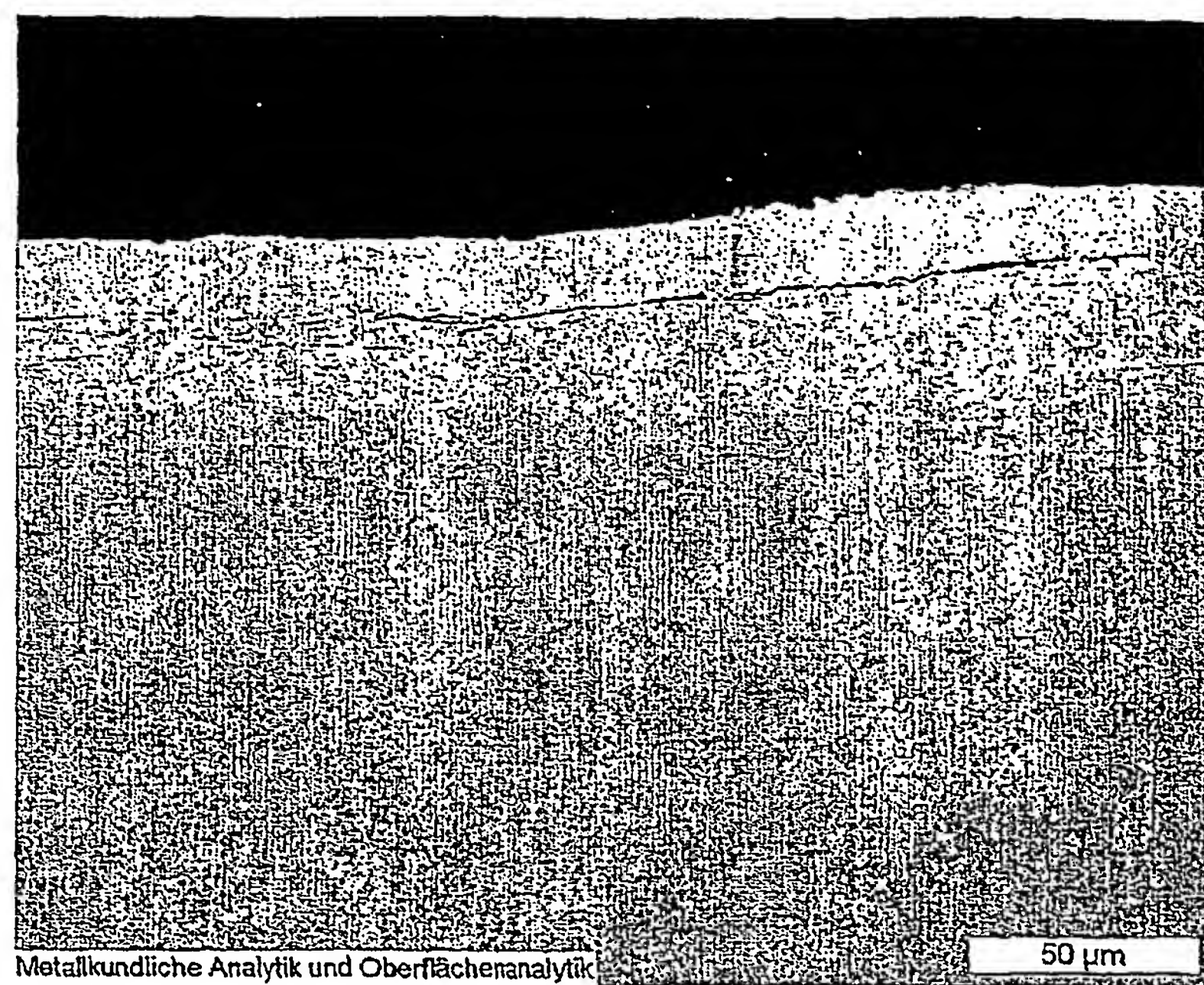


Fig. 13

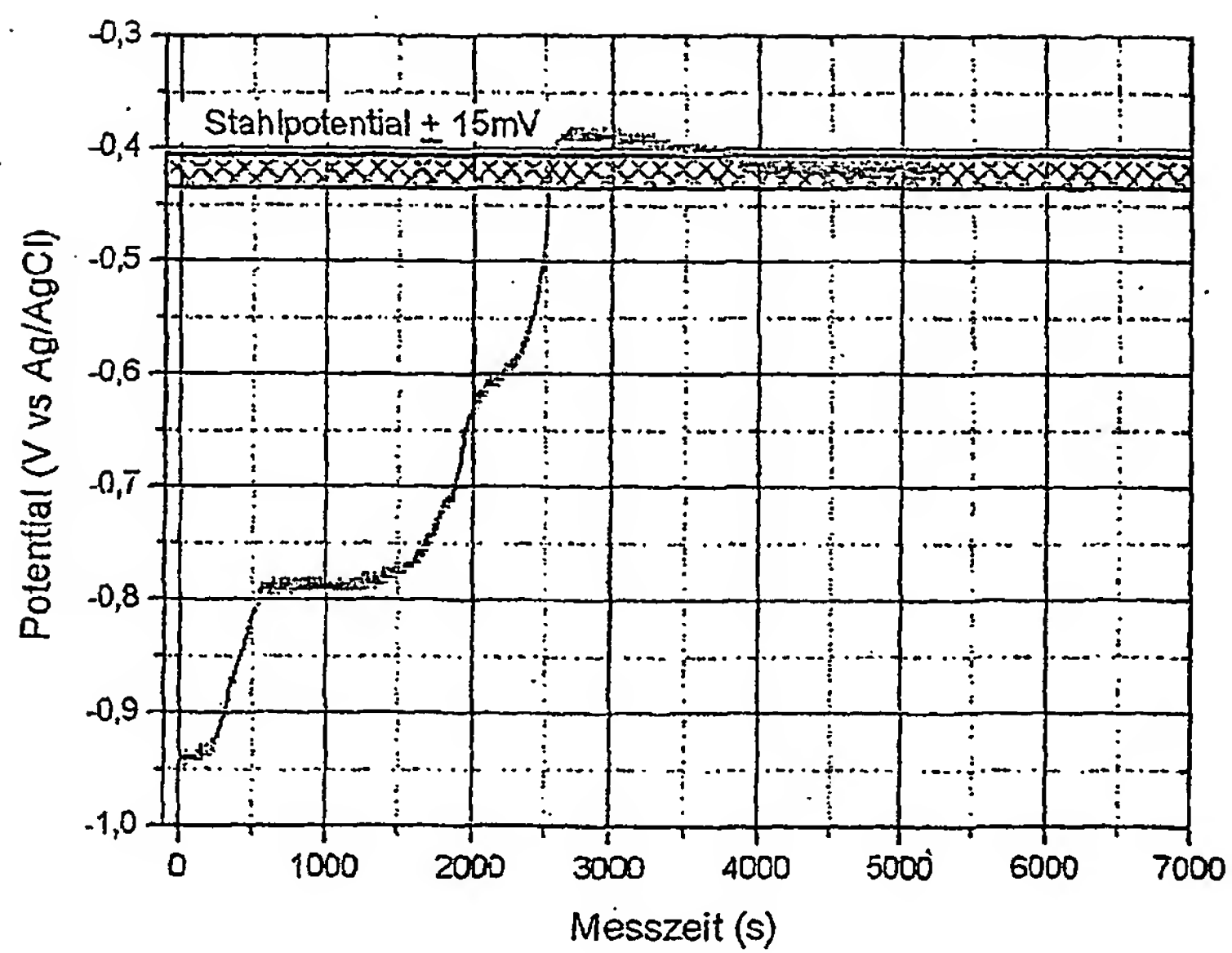


Fig. 14